This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Physikalische Zeitschrift

Oberlin College Library
JAN 20 1944

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**
vereinigt mit dem
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
begründet von **Johannes Stark**

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**
unter Mitwirkung der
Physikalisch-Technischen Reichsanstalt
Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua,** Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.20, im Ausland RM 13.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.
Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 14/15 | Ausgegeben im September 1943 Nr. 1122/23. Printed in Germany | 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Seemann, Kegel- und Linearprojektion der kristallabbildenden Röntgeninterferenzmethoden einschließlich der indirekten Erzeugung der Primärstrahlbüschel (Kossel-Effekt; Friedrich-Raman-Nilakantan-Effekt), neue Aufnahme- und Vermessungsverfahren. Mit Tafel X–XXV. S. 309–335.

H. Schüler und A. Woeldike, Über den Anregungsmechanismus im H_2O-Molekül auf Grund der Befunde an seinem Emissionsspektrum im Sichtbaren. S. 335–340.

Nachrichten: S. 340.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

Eingegangene Bücher

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher ist nicht in jedem Falle möglich)

Apel, G., Zinklegierungen. Patentsammlung. 8°. VI, 504 S. Berlin 1943. Verlag Chemie. Kart. RM. 51.–

Berichte d. Luftfahrtabtlg. d. Techn. Hochschule. Gr.-8°. 52 S. Braunschweig 1943. Verlag E. Appelhans & Co.

Broglie, Louis de, Die Elementarteilchen. 8°. 280 S. Hamburg 1943. H. Goverts Verl. G. m. b. H., geb. RM. 7.80.

Dosse-Mierdel, Der elektr. Strom im Hochvakuum und in Gasen (Phys. u. Techn. d. Gegenwart Bd. XII). 8°. 353 S. u. 184 Abb., 1 Taf. Leipzig 1943. S. Hirzel. Brosch. RM. 22.50, geb. RM. 24.–.

Drosbach, P., Kant u. d. gegenw. Naturwissenschaft. 8°. 150 S. Berlin 1943. Dr. Georg Lüttke Verl. Br. RM. 8.50, geb. RM. 9.80.

Gmelins Hdb. d. anorg. Chemie. 8. Aufl. Nr. 51. Probatinium. 8°. XXIII/99 S. Berlin 1943. Verl. Chemie. Kart. RM. 19.–.

Franz Schmidt & Haensch
Berlin

Polarisationsapparate

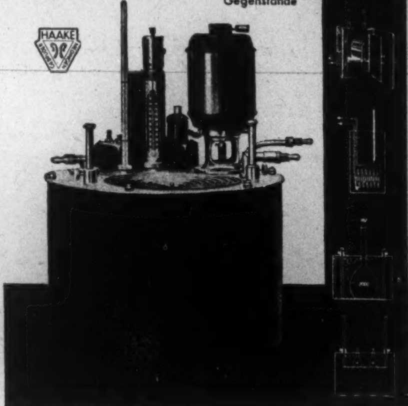
Spektralapparate

Photometer

Franz Schmidt & Haensch Berlin

Ein neuer Band
von Prof. Dr. R. Feldtkeller
Einführung in die Theorie der Spulen und Übertrager mit Eisenblechkernen
befindet sich im Druck
VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Ultra-Thermostat
nach Höppler
Temperatur-Konstanz ± 0,005°
für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebrüder Haake, Post Hermsdorf bei Dresden

Versilberung
Maßstäbe auf Glas
in größter Präzision
Okularmikrometer, Objektmikrometer, Strichplatten für wissensch. Instrumente, Fadenkreuze, Distanzkreuze
Über 35 jährige Erfahrung in der Herstellung von Spezialteilungen nach jeder Angabe.
Oberflächenbelege in Gold, Silber, Kupfer und Blei mit und ohne Schutzlack, sowie durchsichtige Belege in jeder Abstufung.
Verkupferung
und sonstige Verspiegelung von Glas, Quarz u. Kunststoffen für wissenschaftl., optische, photograph. und technische Zwecke.
Hitzebeständige, wetterfeste u. tropensichere Versilberung u. Verkupferung für Scheinwerfer, Prismen u.s.w. für wehrtechn. Zwecke.
Alle ausgeführten Arbeiten in Ia Qualität.
Albert **Sass** BERLIN
Fernspr. 72 48 30

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14/15 — 1. September 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. September 1943 — 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Seemann, Kegel- und Linearprojektion der kristallabbildenden Röntgeninterferenzmethoden einschließlich der indirekten Erzeugung der Primärstrahlbüschel (Kossel-Effekt; Friedrich-Raman-Nilakantan-Effekt); neue Aufnahme- und Vermessungsverfahren. Mit Tafel X–XXV. S. 309.

H. Schüler und A. Woeldike, Über den Anregungsmechanismus im H_2O-Molekül auf Grund der Befunde an seinem Emissionsspektrum im Sichtbaren. Mit Tafel XXVI. S. 335.

Nachrichten. S. 340.

ABHANDLUNGEN

Kegel- und Linearprojektion der kristallabbildenden Röntgeninterferenzmethoden einschließlich der indirekten Erzeugung der Primärstrahlbüschel (Kossel-Effekt; Friedrich-Raman-Nilakantan-Effekt); neue Aufnahme- und Vermessungsverfahren

Von H. Seemann

Mit Tafel X–XXV

Die kürzlich an dieser Stelle[1]) gebrachte geometrische Darstellung der Raumgitterinterferenz als projektiv-reziproke Abbildung von Zonengeweben nimmt unter den üblichen analytischen Darstellungen ungefähr die gleiche Stellung ein wie die ersten echten Liniendiagramme des Verfassers im Jahre 1917–1919[2])[3]) und deren geometrisch-analytische Deutung als Kristallzonenabbildungen. Diese sog. „vollständigen Spektraldiagramme" erlitten das nicht ungewöhnliche Schicksal[4]), daß ihre Bedeutung als vollständige Abbildungen des Kristallbaues (vgl. die Kennzeichnung Otts unten) zwar nach drei Jahren von Schiebold und Polanyi[5]) erkannt und verwertet, die in ihnen enthaltene Entdeckung der direkten, fast winkeltreuen Abbildung aller Netzebenenrichtungen der Zone durch die Spektrallinienrichtung (ohne Kenntnis der Wellenlänge) aber vollständig übersehen wurde, obwohl Verfasser gerade darauf mit geometrischen Figuren, deren Anschaulichkeit bis heute nicht übertroffen worden ist, seit 1917 immer wieder hingewiesen hatte. Fig. 1 und 16 zeigen die wichtigsten, die den Arbeiten von 1917[2]) und 1919[3]) entnommen wurden.

Es ist eine ebenfalls nicht seltene Erfahrung[4]), daß in solchen Fällen erst ein außerhalb Stehender bei einer anderen Gelegenheit und unter meist viel verwickelteren Bedingungen dieselbe Entdeckung ein zweites Mal machen muß, um mit einem Schlage ein überraschtes und sofort mitwirkendes Publikum dafür zu finden. So war es in den letzten Jahren mit den zufällig aufgefundenen Kikuchi-Linien und deren spätere Synthese durch Kossel. Diese Diagramme sind in der Tat ihrer geometrischen Genealogie nach mit den Diagrammen des Verfassers vom Jahre 1919 identisch. Mit anderen Worten, es sind statische Festkristalldiagramme mit räumlich konvergent einfallenden Primärstrahlen, wie Verfasser sie unter störungsfreien Bedingungen systematisch mit kurz beschnittenen Linien durch besondere Ausblendung und Bewegung des Primärstrahlbündels gegenüber dem starren System Kristall-Platte erzeugt hatte, also gewissermaßen in Reinkultur. Ihre Kegelgeometrie ist schon damals in allen wichtigen Punkten niedergelegt worden.

1. Terminologie der Raumgitterinterferenzkegel. Geometrische Systematik der Aufnahmemethoden mit tabellarischer Übersicht. Statische und kinematische Projektion

Da diese monochromatischen Reflexstrahlkegel und ihr statisch-projektives Erzeugungsverfahren im Vergleich mit der kinematischen Erzeugung anderer Strahlengebilde im Mittelpunkt der Abhandlung steht, ist zunächst die Aufstellung einer systematischen Nomenklatur

1) H. Seemann, Physik. Zeitschr. **41**, 365 bis 380, 1940.

2) H. Seemann, Ann. d. Phys. (4) **53**, 461 bis 491, 1917.

3) H. Seemann, Physik. Zeitschr. **20**, 169 bis 175, 1919.

4) Siehe Nachwort I vom Juli 1941. S. 333.

5) H. Seemann, Ann. d. Phys. (5) **6**, 793 bis 842, 1930. Hier findet sich die Zusammenstellung der Literatur: Rinne, Polanyi, Schiebold, Becker, Weißenberg.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

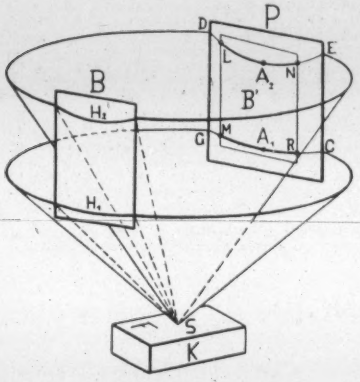


Fig. 1. Seemann-Kegel in I. und II. Ordnung an (001) aus der Arbeit von 1917 (l. c. 2). Die Fläche B strahlt ein Spektrallinien enthaltendes ungefiltertes Spektrum zum Kristallelement S hin. Der „weiße" Teil, das kontinuierliche Spektrum, bewirkt dabei eine vollständige perspektive Abbildung $B'LNRM$ auf der Projektionsfläche P. Der von diesem Bilde unbedeckte Rand von P bleibt dunkel. Eine der von der ganzen Fläche B ausstrahlenden Wellenlängen (Spektrallinie) vermag sich bei dieser Projektion nur auf den Erzeugenden der beiden eingezeichneten Kegel in zwei Ordnungen fortzupflanzen, gelangt also nur von H_1 nach MR und von H_2 nach LN. Da Analoges auch für die Komponenten der weißen Strahlung gilt, ist das Bild B' von B ein rechteckiger Ausschnitt aus einem Spektralband mit zwei Spektrallinien. Diese in den späteren Arbeiten meist liegend dargestellten Kegel sind geometrisch identisch mit den Schichtlinienkegeln der Drehkristalldiagramme. Die Beziehung ist die folgende: Wenn man ein linienförmiges monochromatisches Strahlenbündel in der horizontalen Oberfläche F auf den in Punkt S verkleinert gedachten (stillstehenden) Kristall auffallen läßt und es in dieser Ebene F um S als Drehpunkt schwenkt oder rotieren läßt, so liegen alle hierbei erzeugten ebenfalls linienförmigen Reflexstrahlenbündel auf den Seemann-Kegeln der Figur. Der stumpfe Kegel ist der Ort der Reflexe der „ersten Schichtlinie", der spitze der der „zweiten Schichtlinie", gleichgültig, ob die Projektionsebene P (Photoplatte) dabei stillgestanden hat (Seemann-Schichtliniendiagramm von 1919, l. c. 2) oder starr mit dem linienförmigen Primärstrahl verbunden war oder, was dasselbe ist, wenn nach Schiebold-Polanyi nur der Kristall um seine Vertikalachse gedreht wurde. Bei keiner dieser Schichtlinienaufnahmen wird aber einer der Seemann-Kegelschnitte der Figur tatsächlich optisch projiziert. Um eine solche Realisierung zu erzielen, müßte der in der Ebene F liegende Primärstrahlfächer um seine Spitze S als Drehpunkt derart hochgekippt werden, daß er durch die Kegelschnitte H_1 bzw. H_2 hindurchginge. Erst dadurch würden die Spektrallinien GC bzw. DE, eben die Seemann-Kegelschnitte, der Strukturfläche F optisch hervorgebracht werden. Der Verlauf dieses Experiments ist in Fig. 2a–e, Tafel X ausführlich beschrieben.

für alle kristallabbildenden Interferenzverfahren nach geometrischen Grundsätzen erforderlich, an der es in der Literatur fehlt*). Auf Apparatebeschreibungen wird dabei verzichtet, da sie entweder zuviel Raum erfordern oder bei gedrängter Kürze das geometrische Verständnis nicht fördern.

Einheitlich war bisher nur die Bezeichnung Debye-Kegel für die bei Aufnahmen nach Friedrich-Debye-Scherrer[6]) entstehenden Reflexkegel, deren Öffnungswinkel den vierfachen Betrag des Glanzwinkels besitzt, und weiter Laue-Kegel für die bei Beugung an Gittergeraden theoretisch auftretenden Interferenzkegel, deren Zusammenwirkung zu dritt die Raumgitterinterferenzen eines einzigen Reflexstrahls liefern. Beide Kegelarten kommen nur bei Anwendung eines dünnen, linienförmigen Primärstrahlbündels zustande, das monochromatische Strahlen enthält, und sind selbst monochromatisch, letzteres im Gegensatz zu den in Laue-Friedrich-Diagrammen auftretenden „Zonenkegeln", die von Bragg als geometrische Orte der polychromatischen Laue-Friedrich-Reflexe je einer kristallographischen Zone erkannt wurden.

Die vom Verfasser 1919 auf den „vollständigen Spektraldiagrammen" aufgefundenen und analytisch abgeleiteten (siehe unten, Abschnitt 4) Reflexkegel unterscheiden sich von den genannten sehr wesentlich. Im Gegensatz zu den Debye-Kegeln entstehen sie nur an Einkristallen, jene praktisch nur an Polykristallen (von der unten skizzierten Erzeugungsmöglichkeit abgesehen), haben vollständig andere Lage (normal zur spiegelnden Fläche) und den Öffnungswinkel $180° - 2\alpha$ (α = Glanzwinkel). Von den „Zonenkegeln" der Laue-Friedrich-Diagramme unterscheiden sie sich dadurch, daß sie monochromatisch sind, andere Lage gegen den Kristall haben, anderen Öffnungswinkel aufweisen und vor allem in beliebigem Umfange mit Reflexstrahlen erfüllbar sind ganz nach Maßgabe der mehr oder weniger vollständigen Umhüllung des Reflexkegels durch das Primärstrahlbüschel. Die aus einem solchen ungeordneten, meist schwach diffusen Primärstrahlbüschel (Fig. 1, strahlende Fläche B) tatsächlich zur Reflexkegelbildung gelangenden Strahlen verlaufen demnach in entgegengesetzter Richtung (konvergent) auf dem Reflexkegel wie die divergenten Reflexstrahlen, wobei die wellenkinematisch zusammengehörigen (kohärenten) Paare von Primär- und Reflexstrahlen Hauptschnitte des Kegelmantels bilden.

*) Auch in dem 1943 erschienenen II. Band der „Praktischen Physik" von Kohlrausch.

6) P. Debye, Gött. Nachr. K. Ges. Wiss. 1915, S. 2.

Die der Arbeit von 1917 (l. c. 2) entnommene Fig. 1a zeigt zwei solche Kegel. Der stumpfere bildet die I. Ordnung der Glanzwinkel nach der Braggschen Gleichung, der spitzere die II. Ordnung. Für beide gilt das Gesagte.

Auf jeder Strukturfläche des im folgenden immer punktförmig klein zu denkenden Kristalls steht eine kleine Schar von praktisch nicht mehr als etwa sechs solcher koaxialen Kegelmäntel, alle mit ihren Spitzen im Kristall. Ihre Öffnungswinkel sind nach den Braggschen Beziehungen das Maß für die Gitterkonstanten der reflektierenden Fläche. Die Flächennormalen bilden die Scharachsen.

Das Gesamtbüschel dieser sich in allen Richtungen längs Seitenlinien durchdringenden Kegel ist das vollständige monochromatische Interferenzbild des Kristallpunktgitters und somit eine seiner vollständigen geometrischen Abbildungen. Es ist für alle späteren Überlegungen wesentlich, daß dieses Büschel und damit auch die Schnittgeraden der Mäntel starr an den Kristallgebunden sind, ganz unabhängig davon, ob die erzeugenden Primärstrahlbündel sich bewegen oder nicht. Hierin liegt die große Bedeutung der Kegel für die darstellende Kristallographie und ihr Unterschied gegenüber den Zonenkegeln der Laue-Diagramme sowie den Debye-Kegeln der Polykristalldiagramme.

Da die Scharachsen der einzelnen Strukturflächen die Flächennormalen darstellen, erscheint es verlockend, nach den Durchstoßungspunkten der Scharachsen durch eine feste ebene Photofläche zu suchen, die man zum Schnitt mit dem Kegelbüschel bringt (Kristall und Photoebene ruhend, gnomonische Projektion). Die Aufgabe ist leicht, wenn genügend spitze Kegel vorhanden sind, was aber nur für die fast normal zum Primärbündel liegenden Flächen zutreffen kann, also auf Rückstrahlaufnahmen (vgl. Fig. 24). Denn nur bei solchen können vollständige oder nahezu vollständige Ellipsen oder Kreisschnitte erzielt werden, deren Kegelachsendurchstoßungspunkte bzw. Mittelpunkte sich zeichnerisch verhältnismäßig bequem konstruieren lassen. Gelingt es, eine genügende Anzahl zu vermessen, dann bilden diese Punkte einen Teil der gnomonischen Projektion des Kristallgitters und somit ein Indexfeld der den Schnittkurven zugeordneten Strukturflächen. Wir befassen uns indessen im folgenden nicht mit dieser Rückstrahlprojektion, sondern fast ausschließlich mit den Vorwärtsdiagrammen, deren Schnittkurven von den stumpfen Kegeln, also den kleinen Glanzwinkeln, stammen und demnach nur aus Hyperbelschnitten bestehen, deren Konfiguration mit der gnomonischen Projektion und damit auch mit den Bernalschen Netzen für die gewöhnlichen Drehkristalldiagramme nicht vergleichbar ist. Daß die letztgenannten Diagramme zu Punktkonfigurationen führen, deren Mittelgebiet in roher Annäherung Ähnlichkeit mit einer gnomonischen Projektion des Kristalls hat, ist zwar kein Zufall, aber doch nur ein ungenaues Zusammentreffen verwickelter Konstellationen, unvergleichbar der direkten Reflexkegelprojektion auf ebene Flächen. Tatsächlich spielt die Ähnlichkeit der Punktanordnung mit einem gnomonischen Netz praktisch deswegen eine geringe Rolle, weil man ohne aufgelegtes Koordinatennetz bei nicht ganz einfach gebauten Kristallen vom Augenmaß sehr leicht irregeführt wird. Auch der didaktische Wert ist nicht hoch zu veranschlagen, da es unmöglich ist, sich den Verlauf der Reflexstrahlbündel so plastisch vorzustellen, daß man induktiv zu dem Schlusse gelangen könnte, der mittlere Teil eines Drehkristalldiagramms müsse eine gnomonische Anordnung der Reflexe zeigen.

Schon die vorläufigen Angaben der vorhergehenden Spalten über die 1917 und 1919 (l. c. 2 und 3) aufgefundenen und genau beschriebenen Reflexkegel dürfte genügen, um die Notwendigkeit einer unverwechselbaren Benennung zu erweisen. Da die Bezeichnungen „Reflexkegel" oder „Interferenzkegel" (Ewald) oder für ihre Schnitte „Kurven $180° - 2\alpha = \text{const}$" oder „Kurven gleicher Neigung" oder „Isochromaten" auch zu den anderen genannten Kegeln passen, wollen wir sie in Analogie zu der dort allgemein anerkannten Autorbenennung „Seemann-Kegel" nennen, zumal Prioritätszweifel nicht bestehen und Verwechslungen mit anderen Kegeln des gleichen Autors nicht in Frage kommen.

Wie bei allen genannten Reflexkegeln und Ortskegeln handelt es sich um mathematische Halbkegel, bei den beiden Seemann-Kegeln (Primär- und Reflexkegel) sogar um zwei sich bedeckende Halbkegel mit entgegengesetzter Strahlenrichtung (konvergent, divergent).

Da der Primärkegel konvergent zu dem in seiner Spitze liegenden Punktkristall führt, liegt es nahe, anzunehmen, daß dieser Kegel nur durch Bewegung einer kleinen Strahlenquelle auf seinem Mantelumfang erzeugt werden könne oder, was dasselbe ist, durch Drehung des Kristalls um die Kegelachse bei feststehendem Brennfleck der Röntgenröhre im Kegelmantel. So ist es in der Tat in der Mehrzahl der praktischen Fälle. Aber es geht auch mit großen, nahe herangebrachten Brennflecken gut, ohne daß irgend etwas an der Apparatur bewegt werden müßte. Die ersten Aufnahmen des Verfassers 1917–1919 sind sogar in dieser rein statischen Weise

Optische Systematik der Röntgen-Interferenzmethoden für Kristallanalyse mittels Einzelaufnahmen, unter Ausschluß von Näherungsverfahren		Einkristalle: Symmetrie abbildend – Statische Projektion: Laue-Friedrich	Einkristalle: Gitterbau abbildend einschließlich Periodenmessung – Statische Projektion: Seemann-Fest-kristallmethoden: Linear (Bremsband)-Diagramm	Seemann-Fest-kristallmethoden: Vollständiges Spektraldiagramm 1919	Seemann-Fest-kristallmethoden: Schichtliniendiagramm	Seemann-Fest-kristallmethoden: Langliniendiagramm	Seemann-Fest-kristallmethoden: Weitwinkeldiagramm	Einkristalle: Gitterbau abbildend einschließlich Periodenmessung – Kinematische Projektion: Drehkristallmethode (Schichtlinien) Broglie-Schiebold-Polanyi	Goniometer: Weißenberg	Goniometer: Schiebold-Sauter	Goniometer: De Jong	Polykristalle: Nur Perioden messend: Debye-Scherrer	Polykristalle: Quasistatische Projektion: Seemann-Bohlin Fokussierende Polykristallmethode
Strahlung	1 Monochromatisch	2	2		1	1	1	1					
	2 Bremsspektrum												
	3 Bremsspektrum mit Linien			3									
Primärstrahlbündel	4 Dünne Linie	4						4	4	4	4	4	
	5 Ebener Fächer, konvergent, stationär oder sukzessive erzeugt		5		5								5
	a Spitze im Kristall		a		a								
	b Spitze vor dem Kristall						b						b
	6 Raumpyramide oder -kegel analog 5 a b			6		6	6						
	c Fächerförmig flach			c									
	d Raumwinkel 30–170°					d	d						
Kinematik von Kristall und Photofläche gegen den feststehenden Primärstrahl	7 Drehung des Kristalls allein um eine Achse normal oder geneigt zum Primärstrahl							7					
	8 Kristalldrehung wie 7 und synchrone Translation des koaxialen Filmzylinders in der Achsenrichtung								8				
	9 Kristalldrehung wie 7 und Synchrondrehung der ebenen Filmscheibe um eine Achse normal zur Kristallachse und normal oder 60° zum Primärstrahl									9			
	10 Kristalldrehung wie 7 und synchrone Filmscheibendrehung um eine parallele Achse										10		

hergestellt worden und zeigten viele lange, sich schneidende Linien. Das beweist, daß nicht nur ein einzelner Kegel durchleuchtet wurde, sondern eine ganze Anzahl auf recht großen Teilen ihres Mantelumfanges.

Die Möglichkeit der rein statischen Erzeugungsweise ist das wichtigste geometrische Unterscheidungsmerkmal gegenüber den ebenfalls monochromatischen Drehkristallmethoden, die nur mit linienförmigem Primärstrahl arbeiten können und daher einer Drehung unbedingt bedürfen, um die verschiedenen Glanzwinkel nacheinander herzustellen. Es wird aber erst zum eindeutigen Kriterium dadurch, daß die Projektion der Seemann-Kegelschnitte naturgemäß nur dann möglich ist, wenn die Photoschicht fest gegenüber dem Kristall steht, also bei „statischer", d. h. gewöhnlicher geometrischer Projektion. Die Zweiteilung der Einkristallinterferenzverfahren zur Kristallbauanalyse in statische und kinematische in der obenstehenden Tabelle ist daher korrekt definiert. Die Einordnung der Seemann-Kegelmethoden in die Goniometerverfahren von Weißenberg und Schiebold-Sauter (vgl. Fig. 4, Taf. XII), wie sie in den „Internationalen Tabellen" zu finden ist, ist demgegenüber geometrisch unbegründet. Es gibt keine größeren Gegensätze der Verfahren, als sie zwischen den notwendig mit zwei voneinander unabhängigen Bewegungen ihrer drei Bauelemente arbeitenden Röntgengoniometern und den völlig ruhenden oder fakultativ auch

drehbaren Festkristallaufnahmegeräten bestehen. Entscheidend ist, wie hervorgehoben, die notwendige, doppelt bewegliche Verbindung der Goniometerelemente und der notwendig linienförmige Primärstrahl einerseits und die notwendig starre Verbindung von Film und Kristall bei beliebig konvergentem Primärbüschel andererseits.

Da in die systematische Tabelle der Methoden auch die Polykristallmethoden eingeordnet werden sollten, hätte die Debye-Scherrer-Methode zu den statischen gerechnet werden können, denn die oft benutzte Drehung des Kristallpulvers ist de facto keine kinematische Operation. In Wirklichkeit liegt die Frage ebenso wie oben bei den Seemann-Kegelmethoden: Es kann gedreht werden, sogar um beliebig viele Achsen, aber es muß nicht bewegt werden, wie bei den eigentlich kinematischen Verfahren, bei denen das Diagramm nicht gleichzeitig, sondern sukzessive entsteht. Trotzdem haben wir sie von den statischen Verfahren durch die Bezeichnung „quasistatisch" getrennt, da es sich um eine translatorische Vervielfältigung von primären Linienbündeln mit je einem anders gelagerten Einkristall handelt. Streng kontinuierliche Debye-Kegel kann man daher nur durch Rotation eines einzigen punktförmigen Kristalls um den Primärstrahl erzeugen, während er nacheinander alle Reflexneigungen gegen den Strahl einnimmt, also auf rein kinematischem Wege.

Die systematische Tabelle zeigt den Zusammenhang der strahlengeometrischen Eigenschaften der Aufnahmeverfahren mit ihren kristallanalytischen Leistungen. Durch die Einteilung nach der Art der Primärstrahlbündelung in linien-, fächer- und kegelförmige wird aber auch die Lichtstärke der Methoden kenntlich gemacht. Es gilt:

1. Alle Verfahren, die nur mit linienförmigen Primärbündeln korrekt arbeiten, sind lichtschwach, d. h. es ist nach einfachen geometrischen Gründen nicht möglich, die ganze zur Verfügung stehende Strahlung des Brennflecks durch die Röhrenblenden oder Zweispalt-Kollimatoren hindurchzuleiten. Zu dieser Gruppe gehören außer den kinematischen Einkristallverfahren die Laue- und Debye-Methode.
2. Die mit beliebig stark konvergierenden statischen Primärfächern und -büscheln korrekt abbildenden Verfahren, die Seemann-Methoden, sind im Vergleich mit jenen um so lichtstärker, je feiner die Bündelung bei beiden ist (Linienbündeldicke = Büschelspitzenquerschnitt gesetzt). Der Unterschied kann in praktischen Fällen bei größeren Brennflecken 1:10 betragen.

Er wird aber noch eine Größenordnung höher, wenn mit den neuerdings in Gebrauch kommenden fokussierenden Monochromatoren – die Bragg-Methode hat keine echte, d. h. gleichzeitig wirkende und daher intensitätssteigernde Fokussierung – gearbeitet wird, um exakte und einfache quantitative Schwärzungsverhältnisse zu schaffen. Diese Monochromatoren liefern grundsätzlich konvergente statische Strahlenbündel nach Art eines Zylinderspiegels, und es ist gelungen, den Öffnungswinkel (Zylinderapertur) durch Anwendung langer logarithmisch stark gekrümmter Kristalle bei Oberflächenreflexion so zu erhöhen, daß die Lichtstärke bis hundertfach größer ist als bei Monochromatoren mit ebenem Kristall, wobei eine scharfe Fokussierung auf den zu prüfenden punktförmigen Kristall oder auf den Spalt der Seemann-Bohlin-Kamera erfolgt. Das bedeutet eine etwa zehnmal größere Lichtstärke gegenüber der direkten Verwendung ungefilterter Primärstrahlung.

Die praktische Tragweite derartiger Lichtstärkenunterschiede ist so groß, daß sie allein schon die Unterscheidung von statischen und kinematischen Methoden und die Ausführlichkeit der Darstellung rechtfertigte, auch wenn die großen Abbildungsunterschiede nicht beständen. Es ist daher auch nicht möglich, die statische Festkristallmethode für Schichtliniendiagramme (Seemann) und die kinematische Drehkristallmethode (Schiebold-Polanyi) mit der Sammelbezeichnung „Drehkristallmethode" zu versehen, wie das sogar in dem soeben (Mitte 1943) erschienenen „Kohlrausch" wieder geschehen ist, ohne irgendwie auf die großen Unterschiede einzugehen.

Eine ähnlich mißverständliche Abkürzung bei der Beschreibung der Braggschen Spektrometermethoden ist der nicht näher erläuterte Hinweis, daß die mit divergenten Strahlen arbeitende Modifikation nach dem Fokussierungsprinzip arbeite und daher weit lichtstärker sei als die mit linienförmigem Primärstrahlbündel operierende Abart. Da das Fokussierungsprinzip aus der Lichtoptik allgemein bekannt und dort ganz eindeutig ist, wird durch eine derartige Formulierung der Eindruck erweckt, daß eben dieses bekannte Fokussierungsprinzip eine sehr bedeutende Steigerung der Intensität der Linien oder gar der integralen Helligkeit des ganzen erzeugten Spektrums hervorrufe, und zwar durch den Kunstgriff der Drehung des Kristalls im Gegensatz zu den Methoden mit feststehendem Kristall, die auch im Kohlrausch grundsätzlich als mit (nicht genannten) Nachteilen behaftet gekennzeichnet werden.

Nach Obigem genügt es demgegenüber folgendes festzustellen: Die Braggsche fokus-

sierende Drehkristallmethode ist ein kinematisches Projektionsverfahren mit Hilfe je eines gespiegelten Linienstrahls für jede Spektrallinie. Von statisch fokussierender Intensitätsverstärkung wie in der Lichtoptik, bei den Röntgeninterferenzen an gebogenen Einkristallen und beim Seemann-Bohlin-Verfahren kann daher keine Rede sein. Das bekannte Experiment mit dem ruhenden und dem gedrehten Bragg-Spektrographen unter sonst gleichen Bedingungen ergibt sogar eine viel größere Schwärzung der Ruheaufnahme, also der Festkristallmethode, als auf der Drehkristallaufnahme, und es kann dem Leser überlassen werden, die energetische Lösung für dieses den Lehrbüchern (mit Ausnahme des „Siegbahn") widersprechende Paradoxon zu finden. Das Drehen des Kristalls bei Aufnahme quantitativ korrekter Röntgenspektren ist keine Maßnahme zur Steigerung der Intensität bzw. der Schwärzung der Photoschicht – auch nicht der integralen Schwärzung des Spektralbereiches – und nützt auch nichts, wenn an sich unzulässige Kristallfehler vorhanden sind, sondern es dient erstens zur beliebigen Erweiterung des aufzunehmenden Spektralgebietes und zweitens zur Verwischung der perspektiven Abbildung des Brennflecks mit seinen meist großen Ungleichmäßigkeiten im Spektrum. Da die entsprechenden Festkristallspektrographen aus den gleichen Gründen und mit dem gleichen Erfolge um gleich viel geschwenkt werden müssen wie die Braggkristalle, sind ihre angeblichen Nachteile unverständlich. Auch die Zahl der in Gebrauch befindlichen Festkristallspektrographen im Vergleich zu den Braggschen Drehkristallspektrographen spricht gegen die Lehrbuchdarstellungen.

Die in der vorgeschlagenen Systematik durchgeführte Unterscheidung von statischen und kinematischen Projektionsverfahren erweist sich demnach nicht nur als didaktisches Hilfsmittel, sondern als ein entscheidendes optisches Moment bei der Beurteilung der Abbildungsweise wie auch der Lichtstärke der einzelnen Verfahren.

Ein sehr anschauliches Kriterium für die Unterscheidung von statischen und kinematischen Verfahren ist die Projektion auf einen nicht stark nachleuchtenden Fluoreszenzschirm, z. B. aus Zinksilikat. Bei langsamer Drehung der Apparate der kinematischen Methoden kann man auf dem sich bewegenden Leuchtschirm deutlich das sukzessive Aufleuchten der einzelnen Flecke, bald hier, bald da, erkennen. Ihre Konfiguration ist dabei nicht feststellbar, weil höchstens vier Reflexe gleichzeitig auftreten, wenn die Strahlen gut monochromatisch und das Linienbündel scharf ist. Bringt man dagegen ein Kristallkörnchen, z. B. ein Pentaerytritblatt, in nächster Nähe des Fensters einer dünnen Metallröntgenröhre mit großem Brennfleck an und hält einen Leuchtschirm so in ihre nächste Nähe, daß nur die vom Kristall ausgehenden Strahlen ihn treffen können, so erblickt man ein vollständiges, wenn auch unsymmetrisches Langliniendiagramm, ein statisches Rückwärtsweitwinkeldiagramm, ohne daß irgend etwas an der Apparatur bewegt wird. Dreht man jetzt den Kristall allein (Drehkristallmethode), so bewegt sich auf dem ruhenden Schirm auch das Diagramm, und zwar als Ganzes, als wenn der Kristall wie ein kleiner, fest eingestellter Projektionsapparat wirkte, was tatsächlich zutrifft[7]). Auf einer ruhenden photographischen Platte würde demnach ein vollständig verwischtes Bild entstehen mit Ausnahme der zufällig in der Bewegungsrichtung liegenden Linien. Daraus ergibt sich, daß die Drehkristallmethoden einschließlich der Goniometerverfahren nur mit linienförmig ausgeblendeten Primärstrahlen arbeiten können und daher nur aus Punkten bzw. Flecken bestehen müssen, sofern die Aufnahmen auf photographischen Platten registriert werden sollen.

Die Erzeugung der Drehkristallaufnahme in Punktform ist also nicht freiwillig erfolgt, um etwa das Punktgitter des Kristalls als Punktsystem abzubilden, sondern es ist eine durch die Kristalldrehung erzwungene Maßnahme unter Verzicht auf eins der wichtigsten Abbildungsmittel des Kristallbaues, der Linienrichtung. Verfasser hat schon 1919 (l. c. 3) nichts unterlassen, die bis dahin unbekannte Richtungscharakteristik der echten Spektrallinien als Kegelschnitte zu kennzeichnen und ihre Geometrie so vollständig abzuleiten, daß sogar die vielgenannte „Schichtlinienbeziehung" von Polanyi dabei mitentwickelt wurde, allerdings ohne ihr einen besonderen Rang zu erteilen (siehe unten, Abschnitt 4).

2. Geometrische Identität der Orte der „Schichtlinien" mit den Seemannkegelschnitten der Äquatorstrukturfläche. Experimentelle Realisierung dieser Inzidenzen bei der schrittweisen Überführung eines statischen Kurzliniendiagramms (vollständiges Spektraldiagramm) in ein Langliniendiagramm (Weitwinkeldiagramm). Beratung hierüber in den Lehrbüchern.

Mit diesem Zusammenhang von Schichtlinien und Seemann-Kegeln haben wir uns jetzt zu beschäftigen, und es mag das kaum bekannte

7) Im Gegensatz zu einer als zweidimensionales Gitter wirkenden Kristallamelle. Kriterium für Raum- bzw. Flächengitter.

Resultat vorausgeschickt werden, daß die Schichtlinien mit den Seemann-Kegelschnitten der Äquatorfläche und ihren höheren Ordnungen geometrisch identisch sind. Das bedeutet: die erste Schichtlinie jedes Schichtliniendiagramms, das durch Drehung um eine Hauptflächennormale entstanden ist, liegt dort, wo die erste Ordnung der Seemann-Kegelschnitte dieser Äquatorfläche erscheinen würden, wenn man die Strahlenquelle während oder nach Vollendung der Schichtlinienaufnahmen so verschiebt, daß sie sich an der Äquatorfläche in erster Ordnung spiegelt (was sie vorher nicht konnte, da sie vom Primärstrahlfächer streifend getroffen wurde; vgl. Fig. 1).

Ferner: Bei einer solchen zweifachen statischen Schichtlinienaufnahme auf ein und demselben Film erscheint der Seemann-Kegelschnitt bei gegebener beliebiger Orientierung des Kristalls gegenüber dem festen Film immer an derselben Stelle des Films, ganz unabhängig davon, wie die Lage des Kristalls zur Drehachse, d. h. zum Primärstrahlfächer, war. Die Lage der Schichtlinienreihe dagegen ist von dieser Relativlage stark abhängig. Zur notwendigen Inzidenz kommen beide nur dann, wenn bei der Schichtlinienaufnahme der Strahlenfächer in der Äquatorfläche des Kristalls lag. Erst wenn diese Inzidenz erreicht ist, lassen sich die Einzelreflexe der Schichtlinie im Gesamtdiagramm so genau vermessen wie die einfachen Linienabstände in einem gewöhnlichen Spektrum, da die Seemann-Kegelschnitte das fixe Abszissennetz des Diagramms sind. Der Beweis für diese in keinem Lehrbuch erwähnte Beziehung ist auf Tafel X gegeben.

Fig. 2a—d zeigt mit ihren Unterschriften den Werdegang eines Seemann-Langliniendiagramms (Weitwinkeldiagramm von punktförmigem Kristall) aus einem „vollständigen Spektraldiagramm" (Bezeichnung von 1919 l. c. 3), das wir heute Kurzliniendiagramm nennen möchten. Unter Linien verstehen wir hier „echte" Röntgenspektrallinien, das sind Seemann-Kegelschnitte, also keine Spaltabbildungen eines geraden Spaltes wie in der Lichtoptik und bei den mit langem Spalt aufgenommenen Drehkristalldiagrammen nach Bragg-de Broglie, Schiebold und Polanyi (s. Fußnote 28 im Nachwort II). Die Aufnahmen sind mit einem gewöhnlichen Strichbrennfleck von etwa 7 mm Höhe gemacht worden, Fig. 2a durch einfache Schwenkung um eine vertikale Achse, die anderen Aufnahmen außerdem noch durch Schwenkung um eine horizontale Achse. Das Verständnis der räumlichen Verhältnisse wird jedoch wesentlich erleichtert, wenn man sich die Drehung um die vertikale Achse ersetzt denkt durch einen fertigen, horizontal liegenden, zum Kristall hin stark konvergierenden Strahlenfächer von solcher Breite, daß er die ganze im Diagramm Fig. 2b erschienene horizontale Langlinie zum Erscheinen bringt, und von solcher Höhe, daß die senkrecht oder schräg zu ihm verlaufenden Kurzlinien des Diagramms das Maß seiner Dicke in vertikaler Richtung widerspiegeln, bedingt durch die Projektionshöhe des Strichbrennflecks. Kippt man diesen breiten Fächer, während seine Spitze im Kristall bleibt, nach oben und nach unten, so leuchten die horizontalen Langlinien bei Beobachtung der Reflexe auf einem Leuchtschirm in ihrer ganzen Länge gleichzeitig auf, sobald ihr Glanzwinkel erreicht wird, und verschwinden nach dessen Überschreitung wieder ebenso schnell. Die leuchtenden Stücke auf den vertikalen und schrägen Linien wandern dagegen bei fast unveränderter Länge an ihren Linienorten entlang, bis sie in ihrer ganzen Länge wie in Fig. 2e photographisch registriert sind. Während des Fortschreitens bleiben alle Linienstücke auf mehreren Schichtlinien geordnet. Es wandern also die ganzen Schichtlinien, ohne ihren gegenseitigen Abstand wesentlich zu ändern, in gleicher Richtung wie der Primärstrahlfächer und mit annähernd gleicher Geschwindigkeit. Dabei bleiben die vertikalen Linien ungefähr an ihrem Platz auf der Schichtlinie, die schrägen, z. B. die beiden mittleren von (011) auf jeder Schichtlinie, wandern dagegen gleichzeitig auch in der Längsrichtung der Schichtlinie.

Auch diese für das Verständnis des Schichtlinienphänomens sehr instruktiven geometrischen Tatsachen kann man auf den Diagrammen Fig. 2a bis c unschwer verfolgen. Auf einer Photoschicht wird das sukzessive Erscheinen des ganzen Diagramms so registriert, als wenn man das ganze Bild auf einmal beleuchtet hätte, etwa durch Anwendung eines pyramidenförmigen Primärstrahlbündels oder als wenn man mit einem dünnen Linienbündel alle Teile des Bildes nach Art der Fernsehübertragung abgetastet hätte.

Es dürfte jetzt klar sein, daß dieses Experiment nur möglich ist, wenn Kristall und Photoschicht starr miteinander verbunden sind, da die Seemann-Kegelbüschel ebenfalls feste Lage gegenüber dem Kristallgitter behalten und durch keine Drehung des Primärbündels irgendwie verlagert werden können, punktförmiger Kristall vorausgesetzt. Wollte man auch die Photoschicht in Bewegung setzen, so würde dadurch das Bild der Seemann-Kegelschnitte vollständig zerstört werden. Nur wenn die Bewegung in Richtung der Schichtlinien erfolgt, bleiben diese als Kurven erhalten, am genauesten auf Zylinder-

oder Kegelfilmen, die um ihre Achse gedreht werden. Alles andere wird gleichförmig verwischt. Hierin liegt der Grund für den Zwang zur kinematischen Erzeugung von Drehkristalldiagrammen mit linienförmigen Primärbündeln. Die Reflexe dürfen, um nicht verwischt zu werden, nur kurz aufblitzen. Die Drehkristallmethoden sind daher praktische Momentaufnahmeverfahren mit Wiederholungen in gleicher Lage.

Wie sehr die Lage ihrer Flecke auf den Schichtlinien sich unterscheidet von der Lage der gleichen Reflexstrahlenschnittpunkte in den Festkristallschichtliniendiagrammen der Fig. 2a, Taf. X; Fig. 6 und 7, Taf. XIII und Fig. 9, Taf. XIV, läßt sich erst übersehen, wenn man z. B. das Steinsalzdiagramm Fig. 14 mit dem zugehörigen Bernalschen Indexnetz versieht und beide Diagramme Punkt für Punkt miteinander vergleicht, eine im Rahmen der vorliegenden Ausführungen zu umfangreiche Arbeit. Die Sauterschen Kegelfilmdiagramme erfordern ein entsprechendes Indexnetz. Vgl. Fig. 12. Das Ziel unserer Ableitungen ist nur die Tatsache, daß das fertige Liniendiagramm sogar schon in der halbfertigen Form von Fig. 2d eines Netzes zur Indizierung überhaupt nicht bedarf, sondern selbst ein Netz ist, dessen durch Fehljustierungen unverrückbare Schnittpunkte die „Reflexe" der Schichtliniendiagramme irrtumsfrei erkennen und mit einer um mehrere Größenordnungen höheren Genauigkeit vermessen lassen im Vergleich zu den frei liegenden und unscharf begrenzten Flecken der Drehkristalldiagramme. Geometrisch bedeutet das, daß die Langliniendiagramme die vollständigen projektiven Abbildungen des Punktgitters sind, die Drehkristalldiagramme aber nur kleine Ausschnitte aus jenen, aber so unvollständig und verzerrt, daß der ganze Zusammenhang vollständig verloren geht und statt dessen mittels aufgelegter künstlicher Koordinatennetze die nicht erkennbare Ordnung hineingebracht werden muß.

Wenn trotz aller dieser Vorzüge der statischen Aufnahmeverfahren, also der direkten Projektion der Seemann-Kegel auf ebene oder zylindrische Filme, seit 25 Jahren so gut wie nie Gebrauch von ihnen gemacht wurde, so müssen außer den in der Einleitung angedeuteten noch andere Momente mitgespielt haben. Verfasser zieht es vor, die zur Beurteilung dieser Frage beitragenden Kritiken ohne Kommentar ihrer fundamentalen Widersprüche wiederzugeben:

1. „Internationale Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen", Bd. II, S. 676 und 677 (1935) von E. Schiebold:

„Von den genannten Verfahren sollen nur die drei unter A bβ und B bα aufgeführt werden, da nur sie bisher konstruktiv so durchgearbeitet sind, daß sie allgemein benutzt werden können."

Die statischen Seemann-Kegeldiagramme unter A bα sind demnach aus diesem Grunde „nicht betrachtet worden". Die konstruktive Durcharbeitung ist nach Kenntnis des Verfassers seit 1–2 Jahrzehnten beendet, da es unvergleichlich einfacher ist, eine gewöhnliche Zylinderkamera samt dem fest in ihr sitzenden Kristall um höchstens 180° um ihre Achse zu schwenken als z. B. ein Röntgengoniometer mit zwei nicht parallelen Drehachsen für Film und Kristall synchron in Bewegung zu setzen oder gar eine Drehung und eine Translationsbewegung schwerer Apparateteile mit präzisestem Synchronismus ausführen zu lassen. Hierauf bezieht sich das Urteil Otts unten, Zitat 3.

2. P. P. Ewald, „Kristalle und Röntgenstrahlen" (1923) war tonangebend und meinungsbildend in dem bis heute beibehaltenen Sinne, der in prägnantester Form auf S. 276 zu finden ist:

„Das Seemannsche Verfahren der Drehkristallaufnahmen (1919), bei dem die Platte zugleich mit dem Kristall gegen den einfallenden Strahl gedreht wird, ist zur Diskussion weniger bequem als das (4 Jahre jüngere) Schiebold-sche (1923), in dem die Platte unbewegt senkrecht stehenbleibt. Wir schließen daher die Diskussion der Drehkristallaufnahmen an das Schiebold-sche Verfahren an."

Handbuch Geiger-Scheel, Bd. XXIII, 2, S. 373 (1932): In dem kurzen Kapitel „Varianten" wird das Verfahren nur noch als solche gekennzeichnet (Variante des 4 Jahre jüngeren Verfahrens nach Schiebold-Polanyi) mit dem kurzen Hinweis:

„Die Linien sind dann bei der Seemannschen ursprünglichen Anordnung durch den einfachen Glanzwinkel getrennt (beim Drehkristallverfahren um den doppelten Glanzwinkel, aber nur im Hauptspektrum). Da auch die Bezifferung eher komplizierter ist als bei dem Drehkristallverfahren mit fester Platte, so hat sich diese Anordnung nicht eingebürgert." Von der Kegel-, Linien- und Spektrengeometrie Seemanns steht nichts in den beiden genannten Büchern Ewalds.

3. H. Ott, „Handbuch der Experimental-Physik" von Wien-Harms, Bd. VII, 2, S. 172 (1928):

Das Seemannsche Verfahren „ist die bequemste und sicherste Art einer synchronen Bewegung der photographischen Aufnahmevorrichtung". „Aufnahmetechnisch hat es gewisse Vorteile." „Diesen Vorteilen stehen jedoch Nachteile gegenüber, die daran schuld sind, daß sich das Verfahren zur Strukturbestimmung nicht recht eingebürgert hat. Die Zonenkurven, die im

Polanyi-Schieboldschen Diagramm leicht ohne Rechnung zu erkennen sind und die Bezifferung ganz wesentlich vereinfachen, werden durch die Mitführung des Films verzerrt, so daß der Zonenverband der Reflexe nicht mehr so klar zu übersehen ist."

S. 149: „Bei einer kontinuierlichen Drehung des Kristalls um eine Achse treten nicht nur Reflexionen in der Äquatorebene auf, sondern auch solche schräg zur Drehachse (1) (Seemann 1919). Solche Reflexionen wurden gelegentlich schon von De Broglie aufgenommen, jedoch nicht weiter verwertet. Sie wurden aber zum mächtigsten Hilfsmittel der Strukturforschung, als man ihre einfache Beziehung zum Gitterbau erkannt hatte (2) (Schiebold 1923)."

Diese Betonung der Erkenntnisse des Verfassers hat aber, wie in Abschnitt 4 ausführlich gezeigt wird, nicht dazu geführt, die fundamentale kristallbeschreibende Leistung der Formel des Verfassers von 1919 zu erkennen und in die Lehrbücher aufzunehmen. Man hat sich damit begnügt, nur die nach Polanyi genannte „Schichtlinienbeziehung" aus ihr zu entwickeln, also nur die Berechnung einer einzigen Gitterkonstanten – der drehachsennormalen Fläche – aus dem ganzen Diagramm zu zeigen, ohne dabei aber zu sagen, daß „Schichtlinien" und drehachsennormale „Seemannkegelschnitte" geometrisch identisch sind, und ohne darauf einzugehen, daß die Gleichung des Verfassers (Formel S bzw. S' in Abschnitt 4) jedem Fleck des Seemann-Schichtliniendiagramms die Neigung und Gitterkonstante der erzeugenden Fläche zuordnet. Das bedeutet, daß diese Gleichung die ganze auf dem Diagramm abgebildete Zone, Fläche für Fläche, kristallographisch vollständig beschreibt, selbstverständlich einschließlich der achsennormalen Fläche, z. B. Fig. 2b—e.

Der in der Tafel X dargestellte Werdegang eines Langliniendiagramms aus einem statischen Festkristalldiagramm mit kurzen „echten" Spektrallinien hat sich historisch umgekehrt vollzogen. Verfasser suchte 1917 (l. c. 2, Tafel IV nebst Text) zuerst möglichst lange Linien im Hauptspektrum (Äquator) zu erzeugen und fand dabei die mit ihnen zwangsläufig auftretenden langen Linien der anderen Spektren, die sich in verwirrender Fülle schräg schnitten. Nur dem Rat der Fachgenossen, besonders im W. Wienschen Institut in Würzburg, ist es zu danken, daß die Kurzlinienform der Fig. 2a und 3 zuerst veröffentlicht wurde (l. c. 3, 1919). Mit der Bekanntgabe der Langlinienaufnahmen sollte gewartet werden, bis die Geometrie der Konfigurationen entwickelt war. Diese Arbeiten blieben viele Jahre der Nachkriegszeit liegen. Die zitierten Kritiken taten das übrige.

Das mit ungefilterter Platin-L-Strahlung aufgenommene Kurzliniendiagramm von Kalium-Platinzyanür aus der Arbeit von 1919 (l. c. 3) mag hier nochmals wiedergegeben werden, um zu zeigen, daß auch der Schichtlinienscharakter erkennbar ist, wenn man die ursprünglich halbseitige Aufnahme durch ihr photographisch gewonnenes Spiegelbild ergänzt, wie Fig. 3 zeigt. Die hellsten Pt-L-Linien bilden je ein ganzes Schichtliniendiagramm mit parallel versetzten Schichtlinien, die gut zu unterscheiden sind.

Auch diese Aufnahme machte seinerzeit auf die interessierten Fachgenossen einen abschreckenden Eindruck wegen ihrer verwirrenden Fülle von Linien. Heute braucht man sich dank der unten zu beschreibenden Zonenauswahltechnik auch vor Aufnahmen von drei regellos miteinander verwachsenen Einkristallen, also vor drei ineinandergeschachtelten Langliniendiagrammen, nicht zu fürchten, wie in Abschnitt 7 an Aluminiumblech gezeigt werden wird (Fig. 26, Taf. XXII).

Die einfache Aufnahmekamera für Kurz- und Langliniendiagramme, mit der 1919 das Kalium-Platinzyanürdiagramm, Fig. 3, aufgenommen worden ist, steht samt der ersten Hochleistungsröntgenröhre des Verfassers seit 1924 im Deutschen Museum in München. Die Aufnahmen der Tafel I wurden erst kürzlich mit einer absichtlich aus den primitivsten Bauelementen unter reichlicher Benutzung von Klebwachs zusammengesetzten Vorrichtung hergestellt. Statt ihrer kardanischen Neigungsvorrichtung könnte man auch einen seit vielen Jahrzehnten käuflichen, nicht zu kleinen Goniometerkopf mit einem Bogenschlitten vorteilhaft benutzen, besonders bequem für die Aufnahmen Fig. 2b und c. Als Röntgenröhre kann jede technische Strich- oder Großfokusröhre mit seitlich vom Strichbrennfleck liegenden Fenster dienen. Alle zur Herstellung notwendigen Maßnahmen wurden vom Verfasser schon in den Arbeiten von 1917 und 1919 (l. c. 2 und 3) gekennzeichnet, insbesondere die Relativdrehung des Kristalls um zwei zueinander senkrechte Achsen gegenüber der Röntgenröhre. Die seinerzeit benutzten Abblendungsmaßnahmen der Primärstrahlen wurden 1921 von W. Vogel[8]) und 1925 von A. P. Weber[9]) zu Doppelaufnahmen mit 180°-Schwenkung verwendet und in allen Einzelheiten beschrieben. Sie kamen auch in Fig. 2a zur Anwendung und wären für alle Aufnahmen gleich gut geeignet gewesen.

8) W. Vogel, Zeitschr. f. Phys. **4**, 257, 1921.
9) A. P. Weber, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **23**, H. 5/6, 1925. Zeitschr. f. Phys. **4**, 360, 1921.

3. Linearprojektion der Raumgitterflächen durch Bremsbanddiagramme:

Schon auf den ersten „vollständigen Spektraldiagrammen" von 1919 (l. c. 3) waren die vom kontinuierlichen Spektrum der ungefilterten *Pt*-Strahlung erzeugten Spektralbänder, besonders auf den Steinsalzdiagrammen, die damals auffallendsten Erscheinungen. Es wurde nachgewiesen, daß sie auf ebenen Photoschichten immer geradlinig verlaufen, wie auch immer der Primärstrahlfächer und die Strukturflächen gegen die Projektionsfläche geneigt sein mögen. Wenn der Fächer und die Zone normal zur Photoebene liegen, bilden die Reflexbänder aller Strukturflächen dieser Zone ein im Hauptpol des Diagramms zusammenstoßendes konzentrisches Büschel von Bändern, deren gegenseitige Neigung doppelt so groß ist wie die der zugehörigen Flächen (Fig. 8, Taf. XIV und l. c. 5, Fig. 2, 3, 5). Der Hauptpol des Diagramms liegt hierbei im Fußpunkt des vom Kristall aus gefällten Lotes. Alle Zonenverbände, deren Achsen in der Fächerebene, aber geneigt zur Photoebene liegen, erzeugen ebenfalls konzentrische Büschel von Bändern, deren Pole im Durchstoßungspunkt ihrer Zonenachse mit dem Äquator des Diagramms liegen, z. B. der (110)-Pol auf dem Äquator im gleichen Abstand vom (100)-Pol wie der Kristall von der Diagrammebene*). Die Bänder der außerhalb des Äquators durchstoßenden Pole bilden dagegen katakaustische Büschel mit elliptischen Hüllkurven, in deren Mitte die vom Kristall aus gezogenen Zonenachsen durchstoßen. Auf dem Quarzdiagramm Fig. 10, Taf. XV und Fig. 11, Taf. XVI sind zwei solche große kaustische Büschel im Nullmeridian sehr schön erkennbar.

Die Lage aller dieser Bandpole auf dem Äquator ist demnach dieselbe wie in der Quenstedtschen Linearprojektion. Nur die Richtungen der Bänder sind andere als dort. Dennoch ist das Gesamtbild jenem sehr ähnlich und kristallanalytisch ebenso wertvoll. Bei Projektion auf ebene Photofilme bleibt vor allem die Geradlinigkeit der abgebildeten Netzebenenschnitte erhalten.

Die Bremsbandkonfigurationen sind so überraschend klar, obwohl keine besonderen technischen Maßnahmen ergriffen wurden, um sie zu verstärken, daß sich sofort die Frage erhebt, wo diese kontinuierlichen Bandspektren im gewöhnlichen Drehkristalldiagramm liegen (s. auch Fig. 12, Taf. XVII). Die Fig. 14, Taf. XVIII gibt die Antwort ohne nähere Erläuterung. Alle Spektren gehen hier von dem einzigen Pol des ganzen Diagramms, dem Durchstoßungspunkt des Primärbündels in der Richtung der erzeugenden Strukturflächen aus, zunächst einigermaßen geradlinig, aber so dicht gedrängt, daß jede Auflösung selbst bei einfach gebauten Kristallen unmöglich ist, und krümmen sich dann zu den bekannten Lemniskatenscharen, die mit den Debye-Kegelschnitten zusammen das dritte Bernalsche Koordinatennetz der Reflexe gleicher Wellenlänge bilden**). Die beiden Tafeln XVIII und XIX sind so gedruckt und geheftet, daß sie sich zusammenlegen lassen und dann in der Durchsicht dieses Netz zeigen, zu dem die geraden Schichtlinien noch hinzukommen. Von einer auch nur annähernd geometrisch ähnlichen und vermeßbaren Abbildung der Netzebenen kann daher nicht die Rede sein, von dem Fehlen der Pole ganz abgesehen.

Das uns hier allein interessierende Ergebnis ist die Tatsache, daß die so wertvolle und irrtumsfrei erkennbare Polkonfiguration der Festkristallschichtliniendiagramme auf dem Äquator der Drehkristallaufnahmen vollständig verlorengeht. Die Pole [110], [120], [130], [230] der Diagramme Fig. 8 sind in Fig. 14 spurlos verschwunden und damit ein wichtiges und anschauliches Symmetriebild des Kristallbaues. Diesen Verlust einer Abbildungseigenschaft des Diagramms können die Kurvensymmetrien der aufzulegenden Bernalschen Netze nicht ersetzen, ganz abgesehen davon, daß die Bandkonfigurationen auf den Festkristallschichtliniendiagrammen in großer Klarheit mühelos hervorzubringen sind, während die Aufnahmen Fig. 14 ganz außergewöhnlich hohe Anforderungen an die photographische Technik der Reproduktion stellen. Das bedeutet, daß die Bernalschen Netze bei Drehkristalldiagrammen unentbehrlich sind, bei Festkristallaufnahmen aber die Bandspektren selbst als Symmetrienetz dienen können und dadurch eine Laue-Aufnahme ersparen, die bei Drehkristalldiagrammen oft erforderlich ist. Die Festkristalldiagramme mit ungefilterten Strahlen enthalten also ihre Symmetrieabbildungen in noch übersichtlicherer Form, als es ein Laue-Diagramm bietet, in großer Klarheit selbst.

Aus diesem Grunde wurden die Banddiagramme in die systematische Methodentabelle sowohl als selbständige Symmetrieabbildungsverfahren als auch in Kombination mit monochromatischen Diagrammen, die sich bei Benutzung ungefilterter (und daher lichtstarker) Strahlung von selbst ergibt, aufgenommen. Eine Kombination von Laue-Diagramm und Drehdiagramm ist bei nachträglicher zusätzlicher Aufnahme auf das zum Stillstand gebrachte Drehdiagramm wohl möglich, verändert aber die Schwärzungsverhältnisse der monochromatischen Flecke und läßt außerdem die schwachen Laue-Flecke nicht erkennen.

*) Die Pole sind Nullpunkte ihrer Spektren.

**) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. A 113, 118, 1926.

In den oben zitierten Lehrbüchern und Tabellen sind die Banddiagramme vollständig übergangen worden, ebenso in allen anderen Monographien der letzten Jahrzehnte einschließlich des 1943 neu erschienenen II. Bandes des „Kohlrausch, Praktische Physik".

Es ist noch besonders hervorzuheben, daß die reinen Bremsbanddiagramme für Symmetriebestimmung vollständig wellenlängenunabhängig sind, sofern nur der Umfang des Bremsspektrums groß genug ist. Die Verwendung von Zylinderfilmen zerstört naturgemäß die Geradlinigkeit der Bremsbandkonfiguration. Da die Abweichung in der Nähe des Äquators, wie Fig. 9 u. 11 zeigt, gering ist, so können die dort liegenden Pole mit fast unveränderter Genauigkeit bestimmt werden. Aber auch die Hüllkurven der extraäquatorialen Pole sind dort so wenig deformiert, daß man ihre Mittelpunkte bzw. die Durchstoßungspunkte der Zonenachsen noch brauchbar genau vermessen kann. Es ist daher nicht nötig, wie bei den Laue-Diagrammen ebene oder kegelförmige Vorwärts- und Rückwärtsaufnahmen zu machen.

4. Vergleichende Diskussion der Formeln der Schichtlinien-Punktdiagramme bei Festkristall- und Drehkristallaufnahme

Die weiter unten zusammengestellten Gleichungen für die Schichtlinien-Punktdiagramme nach der Festkristallmethode [Formel (S)] und der Drehkristallmethode [Formel (P) oder (E)] lassen weder die Unterschiede in der Leistung noch die Berücksichtigung der in beiden Diagrammarten stark verschiedenen Punktverteilung auf den Schichtlinien erkennen. In der Tat sind alle drei nichts anderes als die Braggsche Glanzwinkelbeziehung in einfachster Form, in der alle vorkommenden Größen Längen sind mit Ausnahme der ganzen Zahl n. Sie gelten demnach in Ebenen, die sich durch den punktförmigen Kristall (S in Fig. 1 und 16) und die Diagrammfläche (Ebene oder Zylinder) legen lassen.

In der Lage dieser Ebenen beruht die Verschiedenartigkeit ihrer Anwendung und Leistung. Die Formeln (P) und (E) beziehen sich auf den Hauptschnitt der Anordnung, der im Fall (P) in beliebiger Richtung durch die Drehachse und im Fall (E) durch die Drehachse normal zum ebenen Film gelegt wird. Sie können daher nur über die Strukturfläche, auf der sie senkrecht stehen, Aufschluß geben, wie weiter unten noch ausführlich begründet wird. Die Formel (S) bzw. (S_1) dagegen ist auf alle durch den Kristall gelegten Orthogonalebenen zum ebenen Film anwendbar und vermag infolgedessen alle schiefen Reflexe nach ihrer Lage zu den Strukturflächen, von denen sie erzeugt werden, darzustellen. Da sie gleichzeitig auch die Gitterkonstanten aller dieser Flächen liefert, ist sie eine kristallbeschreibende Gleichung im Gegensatz zu den beiden anderen Formeln, die nur einen einzigen Vektor (d_g) des Kristalls zu berechnen gestatten, ohne ihn im übrigen irgendwie mit dem Kristallbau explizite in Beziehung zu setzen.

Schon diese kurze Darstellung genügt, um die Übergehung der Formel (S) bzw. (S_1) in den Lehrbüchern, in die sie an erster Stelle gehört hätten, zu kennzeichnen[10]), vollends wenn man die „Unbequemlichkeit" der Ableitung und die

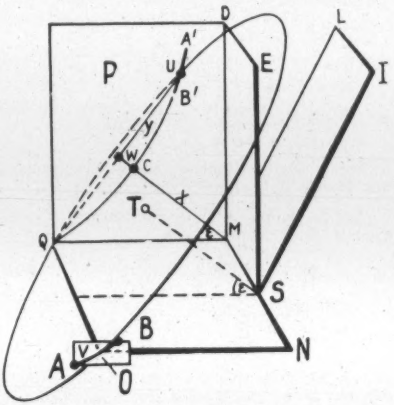


Fig. 16. Hauptfigur aus l. c. 3, von 1919. $SM \perp P$.

„Nichteinbürgerung" aus diesem Grunde näher prüft und mit den geometrisch unanschaulichen Ableitungen, z. B. in Ewalds Buch[11]) (S. 270) der Formel (E), vergleicht. Die Ableitung der Beziehung (S) besteht bei Vorliegen der aus l. c. 3 entnommenen Fig. 16, bei Kenntnis der gewöhnlichen Mittelpunktsgleichung der Hyperbel und der Braggschen Glanzwinkelbeziehung nur darin, daß man sich der elementaren Leitlinienbeziehung in Fig. 16 erinnert:

$$MC : SC = MW : SU,$$

und beachtet, daß der Glanzwinkel S der Spektrallinie UCQ durch $\sin MSC = MC/SC$ dargestellt ist und in (S) die Abkürzung x/s_1 für MW/SU benutzt wurde.

Aber auch die l. c. 3 (1919) benutzte Ableitung der noch unvereinfachten Gleichung (S_1)

10) Siehe Nachwort I, S. 333.
11) P. P. Ewald: „Kristalle und Röntgenstrahlen" Springer 1923.

ist weniger als halb so lang wie die von Ewald. Das kommt daher, daß Ewald die auf den ebenen Film bezogene Gleichung der Hyperbel erst ableiten muß. Seine Koordinaten ξ und ζ sind die Variablen derjenigen Seemannschen Hyperbel, die von dem auf der Drehnormalfläche des Kristalls senkrecht stehenden Reflexkegel erzeugt wird, im Drehkristallverfahren aber nicht realisiert werden kann. Formel (E) ist daher ein Grenzfall der Beziehung (S) und die Formel (P) für Zylinderfilme ist nur ein Spezialfall dieses Grenzfalles.

Ein anschauliches und leicht kontrollierbares Schema zur Ableitung der Ewaldschen Beziehung ist das folgende:

geom. Hyperbelgleichung in der Diagrammebene		im Reflexkegelhauptschnitt ⊥ Diagramm gilt	
$\frac{\zeta^2 b^2}{\xi^2 + b^2}$	$= a^2 =$	b^2	Hyperbelhalbachse $a = MC = H$ (Höhe der Schichtlinie QCU der Strukturfläche $SILM$ in der Formel P von Polanyi).
	nach Bragg	$\left(\frac{1}{\sin^2 \varphi}\right) - 1 = \left(\frac{4d^2}{n^2 \cdot \lambda^2}\right)$	Hyperbelhalbachse $b = R = SM$ (Abstand Kristall → Diagramm bzw. Kegelspitze → Kegelschnittebene P) nach Fig. 16.
			$2d$ = Identitätsperiode = d_3.

Nach $2d$ aufgelöst ergibt sich die Formel (E) von Ewald.

Die Hyperbel-Halbachse a ist das Bindeglied der Ableitung, weil sie die Schnittgerade der beiden Ebenen ist und als Klappachse dienen kann. Als Figur kann jede Kegelschnittzeichnung aus einem Lehrbuch der Elementargeometrie oder der darstellenden Geometrie benutzt werden.

Die Gegenüberstellung der Formeln der beiden Diagrammarten (Festkristall [S] und Drehkristall [P und E]) ergibt:

Seemann 1919[3]),

(S) $2d_i = \frac{s_i}{x} \cdot n\lambda$

$s_i = \sqrt{R^2 + r^2}$

gültig für alle Reflexe mit den Abständen s_i vom Kristall einer normal zur ebenen photographischen Schicht liegenden Zone. Jedem s_i ist ohne Rücksicht auf Schichtlinienzugehörigkeit eine Gitterkonstante d_i zugeordnet.

Polanyi 1921/22[5]),

(P) $d_3 = \frac{s}{H} \cdot n\lambda$

$s = \sqrt{H^2 + R^2}$

gültig für den konstanten Schichtlinienabstand H auf einer Zylinderaufnahme und den konstanten Abstand s vom Kristall zur Schichtlinie. Dem Wert s/H entspricht nur eine Gitterkonstante d_3 der Drehachsenrichtung.

Ewald 1923[18]),

(E) $d_3 = \frac{S_i}{\zeta} \cdot n\lambda$

$S_i = \sqrt{\xi^2 + R^2 + \zeta^2}$

gültig für ebene Filme mit den rechtwinkligen Koordinaten ξ und ζ der Reflexe und den Fahrstrahlen S_i Kristall–Reflex, die den Fahrstrahlen s_i der Seemann-Diagramme entsprechen, aber kristall-optisch nicht mit ihnen identisch sind. Der Wert S_i/ζ ist ebenfalls konstant, weil die Reflexpunkte ξ/ζ auf einer Hyperbel liegen.

R ist in allen drei Formeln der Abstand Kristall–Film (SM in Fig. 16), der in Formel (E) die η-Koordinate darstellt; λ = Wellenlänge; n = Ordnung.

Für Gleichung (S) gilt nach Fig. 16: $s_i = SU$,

$r = MU$: Radiusvektor vom Pol M der Zonenfigur zum Reflexpunkt. Für die Achsenabschnitte (Koordinaten) von r auf MQ und MD gilt:

$r^2 = Q^2 + D^2$ und somit analog zu S_i:

$s_i = \sqrt{Q^2 + R^2 + D^2}$

$x = MW$: Projektion von r auf die X-Achse der Hyperbel $A'B'Q$, die den Winkel QMU halbiert. Die Cartesischen x-Koordinaten der Hyperbel $A'B'Q$ (Spektrallinie) werden in Gleichung (S) als Vertreter des zum Radiusvektor r gehörigen Polarkoordinatenwinkels QMU (Phase) benutzt. Die Gleichung (S) ist also trotz des scheinbaren Fehlens einer Winkelkoordinate eine Polarkoordinatengleichung.

Bis auf die inhaltlich identischen ganzen Zahlen n sind alle Größen der drei Gleichungen Längen, die im Diagramm nicht als einfache Punktverbindungsgeraden vorkommen. Sie müssen vielmehr aus anderen direkt meßbaren Abstandswerten der Diagramme konstruiert oder berechnet werden. Aus diesem Grunde wurden in der Originalarbeit 1919 (l. c. 3) die unmittelbar vermeßbaren Längen $R = b$ der dortigen Formel (6) und $r^2 = x^2 + y^2$ beibehalten. Auf glatten Formelbau wurde mit Vorbedacht zugunsten der Kegelgeometrie der Linien verzichtet.

Aber auch die damalige Hyperbelform [l. c. 3; Gleichung (6)]:

$$(S_1) \qquad 2d = n\lambda \sqrt{1 + \frac{b^2 + y^2}{x^2}}$$

läßt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig. Die Konstante $b = MS = R$ ist der Abstand Kristall–Platte. Die Länge x, die mit der in Formel (S) identisch ist, und die Länge y sind in bezug auf die Hyperbellinie cartesische Koordinaten, mit Bezug auf den Diagrammäquator aber Polarkoordinaten. Beide lassen sich ohne Benutzung eines Lineals – also ohne dessen Ungenauigkeit in der Anwendung – nur mit der aus dem Diagramm abgegriffenen Zirkeleinstellung $MU = r$ und dreimaligem Zirkeleinsatz besonders einfach und genau konstruieren, einer Operation, die sowieso Punkt für Punkt bzw. Reflex für Reflex ausgeführt werden muß, um sowohl die Richtungen der reflexerzeugenden Strukturflächen als auch ihrer Normalen, die im Diagrammpol zusammenstoßen, zu gewinnen, denn alle zitierten Formeln liefern die Länge d.

Der Versuch Ewalds, ohne die Geometrie der Seemann-Kegel auszukommen, ist in diesem Falle sehr lehrreich. Seine Zerlegung der Raumgitterinterferenz in eine nicht näher gekennzeichnete Zusammenwirkung von Stabgittern parallel der Drehachse bzw. normal einer Fläche erweckt den unrichtigen Eindruck, als ob überhaupt eine Reflexion an dieser Fläche, der Drehnormalfläche, stattfände. In Wirklichkeit ist gerade die Tatsache, daß das nicht der Fall ist, das entscheidende Moment, so daß zu ihrer geometrischen Substitution gegriffen werden muß.

5. Die Kikuchi-Kossel-Mischdiagramme

Wir kommen nunmehr zurück auf die in der Einleitung erwähnten Methoden zur Erzeugung von Seemann-Kegeln ohne Rücksicht auf die Überlagerung durch Primärstrahlen. Hierbei ist es von vornherein klar, daß nur die hellsten Reflexe die direkte Primärstrahlung um einen nachweisbaren Betrag auf der Photoschicht verstärken können. Tatsächlich gelingt es nur nach Aufbietung der größten Kontraststeigerungsmittel der Phototechnik, die hellsten Reflexkegelschnitte einigermaßen gleichmäßig und klar zum Vorschein zu bringen, aber auch das nur bei ganz wenigen hierfür besonders geeigneten Kristallen. Die ersten derartigen Aufnahmen waren die von Kikuchi mit Elektronenstrahlen und später deren Übertragung in das Röntgengebiet durch Kossel. Das meiste Interesse galt auf diesen Aufnahmen aber nicht den positiven Reflexen, sondern den negativen, den schon früher bekannten Aufhellungslinien.

Die Deutung der hellen Säume an den dunklen Linien (Hell-Dunkellinien) dieser Kikuchi-Kossel-Mischdiagramme, die Verfasser 1935[12]) gab, wurde inzwischen anerkannt und findet sich z. B. in dem neuesten Werk „Röntgenanalyse von Kristallen" von Bijvoet, Kolkmeijer und MacGillavry (Springer 1940) auf S. 97 als einzige Erklärung. Hierfür war die Herstellung reiner Extinktionslinien (einfache helle Linien) vom Verfasser[13]) unter Abblendung der Reflexlinien ausschlaggebend. Sie ist eine unmittelbare Anwendung der von Rutherford und Da Andrade 1914[14]) entwickelten elementaren Anschauung über die Entstehung der

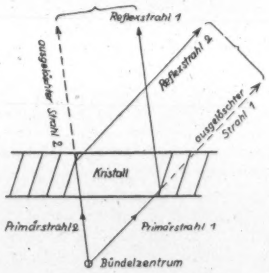


Fig. 17.

hellen Extinktionslinien und dunklen Spektrallinien auf dem grauen Hintergrunde des von direkten Strahlen getroffenen Gammastrahldiagramms. Wie Fig. 17 zeigt, braucht man nur den Rutherfordschen Strahlengang (dortige Fig. 1), der nach Dezimetern mißt, in mikroskopische Maße zu verkleinern und ihn ganz

12) H. Seemann, Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 443–447, 1935. Dort auch die ältere Literatur, insbesondere H. Seemann, Zeitschr. f. Phys. **35**, 732–742, 1926.

13) H. Seemann, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde **6**, 186–209, Fig. 24, 1938.

14) E. Rutherford und Da Andrade, Phil. Mag. **28**, 263–273, 1914.

in das Innere des Kristalls oder die Strahlenquelle dicht vor ihn zu verlegen und außerdem mit den mehrfach größeren Glanzwinkeln der Röntgenstrahlen zu operieren, um zu erreichen, daß die bei Rutherford weit getrennten hellen und dunklen Linien dann bis zur Berührung und gegenseitigen Überdeckung zusammenrücken, vollends wenn man die in Fig. 17 punktförmig dargestellte Strahlenquelle durch Translationen von derselben Größenordnung wie die Linienbreite ins Endliche vergrößert.

Voraussetzung für die Deutung nach Fig. 17 ist demnach – wie auch schon bei Rutherford – das Vorhandensein von Mosaikstruktur als Regeleigenschaft aller bekannten Kristalle. Man kann sie sich in Fig. 17 als je eine Reihe von Mosaikelementen (Blöckchen, Blättchen, Fasern) längs der Vektoren „Primärstrahl 1 bzw. 2" vorstellen. Dann können die Extinktionslinien als Schatten hintereinanderliegender Elemente aufgefaßt werden, der viel schmaler ist als das Reflexband von den – in der Reflexrichtung betrachtet – nebeneinanderliegenden Elementen der jenen zugeordneten Serie von reflektierenden Elementen.

Die Schärfe, mit der sich eine derartige Verteilung von Hell und Dunkel in den Diagrammen äußert, hängt selbstverständlich von der Art der Mosaikstruktur, insbesondere von der Regelmäßigkeit der Elementgröße und -verlagerung ab. Man könnte zwischen isotroper und anisotroper Mosaikstruktur unterscheiden. Bei Vorliegen der letzteren sind ohne weiteres alle möglichen Abweichungen von der obigen Deutung wahrscheinlich und es ist nicht schwer, auch völlige Umkehr der Lage des hellen Saumes mit solchen Mosaikunregelmäßigkeiten zu erklären, zumal bei Berücksichtigung der praktischen Größe der Strahlenquelle, der Gitterstörungen auch innerhalb der einzelnen Mosaikelemente und der erwiesenen Möglichkeit von kräftigen sukzessiven Doppelreflexionen. Der Abschnitt 6 und 7 sowie die Fig. 25 bieten weitere experimentelle Anhaltspunkte für Saumbildungen rein geometrischer Art nur durch Mosaikstruktur.

Da zwar schon „fast ideale" Kristalle nachgewiesen sind, aber noch nie „streng ideale", geschweige denn ungestörter Gitterbau in den von Elektronenstrahlen hoch erhitzten, unmittelbar getroffenen Gitterbereichen, in denen die Wellenbildung ihren Sitz hat, gebührt der obigen Deutung der Hell-Dunkel-Linien immer der Wahrscheinlichkeitsvorrang vor der Hypothese, daß die Hell-Dunkel-Linien das Ergebnis der Selbsterregung eines idealen Kristallbereichs durch eine in seinem ungestörten Innern sich ausbildende Strahlenquelle seien, daß es sich also um den interessanten Fall einer Interferenz stark gekrümmter Wellen handele. Dieser Vorstellung ist auch dadurch der Boden geschmälert worden, daß Selényi kürzlich[15]) das einzige optische Analogon, das er 1911 gefunden zu haben glaubte, selbst für nicht überzeugend bewiesen erklärte.

Der Kikuchi-Kossel-Effekt ist durch die obigen experimentellen und analytischen Tatsachen in seinen Grundzügen auf den Rutherford-Da Andrade-Effekt zurückgeführt und die Hell-Dunkel-Linien im besonderen als einfache Summationswirkungen inkohärenter Strahlenbündel erwiesen. Der Name Mischdiagramm trifft das Wesen des mit dem Wechsel der Mosaikstruktur schwankenden Komplexes von Erscheinungen richtig.

Das einzige Feststehende und Übersichtliche an der Theorie der Mischdiagramme ist ihre kristallographische Kegelschnittgeometrie sowohl die der dunklen Reflexlinien als auch der hellen Extinktionslinien und somit auch der Hell-Dunkel-Linien. Diese Geometrie wurde erst l. c. 1917 und 1919 vom Verfasser aufgestellt, nachdem sie an Röntgenlinien beobachtet worden war, und 1930[16]) durch die Erweiterung auf Rückstrahlkegel und schiefe Lage der Kegel zum reflektierenden Kristallelement wesentlich vervollständigt. Die Rutherford-Diagramme konnten wegen der fast 180° weiten Reflexkegel der Gammastrahlen eine Linienkrümmung nicht erkennen lassen, wie auch die kürzlich[17]) vom Verfasser aufgenommenen Gammastrahldiagramme von Steinsalz erneut zeigen.

6. Extinktionsdiagramme

Die oben erwähnten reinen Extinktionsdiagramme, die auf Taf. XX, Fig. 20 und 21 wiedergegeben sind, waren nach dem unten in Abschnitt 8 beschriebenen Drehverfahren hergestellt und daher grundsätzlich frei von Überlagerungen mit Reflexlinien. Mit Anordnungen der Fig. 18 und 19, wie sie zu der Aufnahme Fig. 24, Tafel XXI, aus l. c. 17 (1930) benutzt worden sind, läßt sich diese Vermeidung von Reflexlinien nur bei besonders geeigneten Kristallen wie Steinsalz oder Diamant mit Sicherheit erreichen (vgl. die Borrmannschen Quarzaufnahmen[18])].

15) P. Selényi, Zeitschr. f. Phys. **108**, 401 bis 407, 1938.

16) H. Seemann, Ann. d. Phys. (5), **7**, 633 bis 648, 1930. Zeitschr. f. Phys. **119**, 374 bis 396, 1942.

17) H. Seemann, Physik. Zeitschr. **37**, 345 bis 347, 1936.

18) G. Borrmann, Physik. Zeitschr. **42**, 157, 1941.

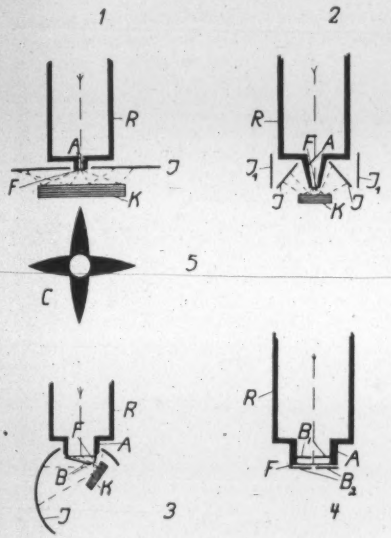


Fig. 18. Figuren aus der Patentschrift des Verfassers vom Jahre 1930 über die Anordnung zur Herstellung von Weitwinkeldiagrammen mit und ohne rotierende Sektorblende. Die punktförmige Fensterantikathode F der Röntgenröhre R läßt ein bei Anordnung (1) und (2) etwa 170° geöffnetes monochromatisches Primärstrahlbündel divergent auf die große ebene Kristallfläche von K fallen. Die nach Art von Fig. 19 rückwärts reflektierten Strahlengebilde treffen auf den ebenen oder beliebig gekrümmten Photofilm J oder J_1. Bei Anordnung (1) ist es nützlich, die Überexposition des mittleren Bildgebietes durch die Sektorblende C (Bild 5), die koaxial zwischen J und K rotiert, zu kompensieren. Diese Art Blenden sind seit einigen Jahren auch in den Elektroneninterferenzapparaten in Gebrauch.

In diesem Zusammenhang mag nochmals auf das vom Verfasser l. c. 13 vorgeschlagene Verfahren hingewiesen werden, die Helldunkellinien synthetisch herzustellen, indem von ein und derselben Kristallstelle unter sonst gleichen Bedingungen einmal ein reines Extinktionsdiagramm und einmal ein reines Reflexdiagramm auf zwei getrennten Photoplatten aufgenommen wird, wobei die eine durch die Glasseite hindurch exponiert wird und nach Fertigstellung beide Schicht gegen Schicht zur Deckung gebracht werden. Dabei zeigen sich Größenunterschiede, die eine vollkommene Deckung nicht oder sehr unsicher ermöglichen. Durch diese nicht genaue Inzidenz wird das Zustandekommen der Helldunkellinien zur Evidenz bewiesen, desgleichen noch klarer das partielle Überwiegen der Extinktionslinie in ihrer negativen Schwärzung über die positive Schwärzung der aufgelegten Reflexlinie. Leider hat sich dieses Verfahrens bisher niemand erinnert.

Das gleiche gilt von dem ebenfalls l. c. 13 beschriebenen Verfahren zur künstlichen Variation von Rauminterferenzen in elastisch gleichförmig deformierten Kristallplatten durch deren meßbare Biegung. Die Bedeutung dieser geordneten Dislokation der Atome in einem möglichst vollkommen gewachsenen Kristallelement kann nicht hoch genug bewertet werden, denn sie setzt uns in den Stand, die leicht herstellbaren Interferenzen gekrümmter Wellen zu

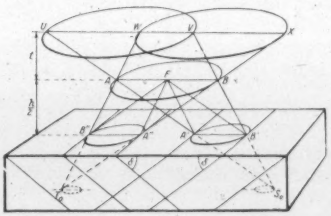


Fig. 19. Hauptfigur aus l. c. 16, 1930 und 1942. Reflexstrahlenflächen eines vom Punkt F ausgehenden monochromatischen Strahlenbüschels, das nur nach unten gerichtet ist, bei Reflexion an schief zur Oberfläche liegenden Strukturflächen, z. B. (023) und ($0\bar{2}3$). Die beiden oberen Ovale (Boothsche Lemniskaten) sind die Schnittkurven der beiden kegelartigen Regelflächen mit der in der durch UX gehenden horizontalen Photoebene. Vgl. Fig. 18, Anordnung (1) und Fig. 24, Tafel XXI.

vergleichen mit der Interferenz ebener Wellen in gekrümmten Kristallgittern. Auch schwach kugelige Kristallkrümmung ist herstellbar.

Ein wichtiges Ergebnis dieses Prüfverfahrens war schon l. c. 13 an einem gekrümmten Glimmerblatt erkennbar. Die Aufnahme ist hier auf Tafel XX, Fig. 23, nochmals wiedergegeben. Sie zeigt die beträchtliche Verstärkung der integralen Schwärzung der verbreiterten Linien gegenüber den nicht verbreiterten, die aber ebenfalls stärker sind als bei ebenem Glimmer. Das beweist Aufhebung der reflexionshemmenden Extinktion des ebenen Glimmerblattes durch Krümmung des Kristallgitters, also durch Verschlechterung des Kristallbaues im Sinne der einfachen Punkttheorie der Kristallgitterinterferenzen. Je besser der Kristall gewachsen ist, desto mehr Extinktion zeigt er und desto größer ist die Verbesserung der Interferenzhelligkeit durch Kristallkrümmung. Aus dem Grade der Verbesserung kann man demnach auf die Güte des Kristalls im unverbogenen Zustande

schließen. Alles Gesagte gilt in dem angegebenen Maße für durchfallende Strahlung (Vorwärtsdiagramm). Die Verbreiterung der Linien durch die Kristallkrümmung kann auch in eine Verfeinerung umgewandelt werden, wenn man die Fokussierungsmöglichkeit ausnutzt, also auf die Brennweite einstellt, und nach der richtigen Seite krümmt.

Die Erhöhung der Reflexkraft nimmt bei den besten Bergkristallexemplaren, wenn man sie bis nahe an die Bruchgrenze krümmt, bis zum doppelten Betrage der Schwärzung zu, wenn die allgemeine Untergrundschwärzung, die zu einem beträchtlichen Teile aus diffuser Streustrahlung des Kristalls besteht, abzieht (Leeraufnahme).

Es ist Verfasser allerdings noch nicht vorgekommen, daß durch Krümmung dieselbe Reflexintensität künstlich herbeigeführt werden konnte, wie sie bei Mosaikquarz in überraschendem Maße auftritt. Fig. 25, Tafel XXI ist eine solche Mosaikaufnahme, deren Linien bei größter Klarheit des Hintergrundes im Original so tiefschwarz sind, daß ihre Photometrierung schwierig ist.

Da man die Schwärzungsunterschiede von dünnen Linien in der Reproduktion nur recht unvollkommen erkennbar machen kann, wurde als Beispiel für die Interferenzverstärkung durch Biegung ein Diagramm mit stark hervortretendem Bremsspektrum gewählt, wie es bei Durchstrahlung dicker Kristallplatten entsteht, in diesem Falle einem parallel (13$\bar{4}$0) geschnittenen Dünnschliff von 0,5 mm Dicke. Fig. 22, Tafel XX, ist eine *Mo-K*-Weitwinkelaufnahme mit Vollkegelbestrahlung von 20° halbem Kegelwinkel. Die Photometrierung ergab, daß das hellste Bremsspektrum auf der Aufnahme des gebogenen Kristalls 60 Proz. heller ist als auf der gewöhnlichen Aufnahme bei entspanntem Kristall. Die Platte wurde so stark gebogen, daß im Laufe der Untersuchungen mehrere Stücke abbrachen. Es gelang bis 20 cm Krümmungsradius zu kommen. Sie war nicht poliert.

Andere Platten von 0,1 mm Dicke parallel (1100) (Prismenfläche) wurden mit *Cu-K*-Strahlung geprüft und ergaben bei Krümmung bis 4 cm Radius, ebenfalls sehr nahe der Bruchgrenze, ungefähr die gleiche Verstärkung der Interferenzen, jedoch nur Linien, da die Bremsstrahlung auch bei ungefilterter Strahlung zu durchdringungsfähig war, um in der dünnen Platte genügend Beugung zu erfahren.

Alle diese wichtigen Prüfungsverfahren sollten in Arbeiten über Extinktion nicht übergangen werden.

7. Anwendung des Weitwinkelverfahrens auf eng ausgeblendete Bereiche von Polykristallen (Aluminiumblech)

Von dem obigen Fragenkomplex ist folgender noch offengeblieben: Ist die Entzifferung (Indizierung) eines Weitwinkeldiagramms schwerer als die eines Punktdiagramms? Da hier physiologische Erscheinungen mitspielen, ist es zwecklos, etwa mit Hilfe mathematischer Gruppenbegriffe eine Entscheidung zu suchen. Es soll daher zu dem paradox erscheinenden Mittel gegriffen werden, ein absichtlich kompliziertes Weitwinkeldiagramm zu indizieren, wie man es praktisch kaum herstellen würde. Dazu genügt es nicht, einen übergroßen Konvergenzwinkel (Primärkegelwinkel) zu benutzen, denn ein solcher erzeugt auf jeden Fall mathematische Konfigurationen, die zwar an Kompliziertheit, aber auch an Gesetzmäßigkeit nichts zu wünschen übriglassen. Es wurde vielmehr ein Dreikristalldiagramm (Fig. 26, Taf. XXII) von drei miteinander unregelmäßig verwachsenen *Al*-Kristallen aus einem rekristallisierten *Al*-Blech von 0,4 mm Dicke gewählt. Das reflektierende Kristallvolumen der drei Kriställchen hatte einen Durchmesser von 0,5 mm.

Auch diese Komplikation durch Verdreifachung der sich überlagernden Diagramme genügte aber nicht. Das Blech wurde außerdem noch schwach verbogen und wieder gerade gerichtet. Dabei gelang es, nur einen Kristall zu deformieren und die beiden anderen, die verschiedenen Durchmesser in der Blechrichtung besaßen, intakt zu lassen. Fig. 26 zeigt die Aufnahme in natürlicher Größe. Daneben sind Zonenbilder der in dem Wirrbild vorhandenen Zonengewebe dargestellt, die mit kleinem Konvergenzwinkel, etwa 10°, an einem einzelnen *Al*-Kristall aufgenommen sind (Fig. 29–31). Wenn man mit diesen typischen Geweben eine Zeitlang gearbeitet hat, prägen sie sich so gut ein, daß es durchaus nicht schwer ist, die drei typischen Gewebe auch in der Verzerrung, in der sie infolge schiefer Lage der drei Zonenachsen erscheinen, und in der ganz unregelmäßigen Überlagerung wiederzuerkennen, die in Fig. 27 und 28 nochmals von Hand gezeichnet worden ist.

Man geht am besten so vor, daß zuerst die rechteckigen bzw. quadratischen Kernfiguren gesucht und am Längenverhältnis ihrer Seiten erkannt werden, das nur ungefähr feststellbar zu sein braucht, weil bei *Al* nur drei Hauptzonenbilder in Frage kommen: (001), (011) und (112). Diese Rechtecke sind die abstandsreziproken Bilder der Umrahmung des Zonengewebes im Primärgitter. Erst dann verfolgt

man zur Bestätigung der ersten Identifizierung auch die umhüllenden Rhomben der Rechtecke und prüft gegebenenfalls noch ihr Schwärzungsverhältnis. Die Aufnahmen Fig. 19, 21, 24 und 29 in der Abhandlung an dieser Stelle 1940 (l. c. 1) und deren Erläuterungen müssen dazu bekannt sein.

Um die gestellte Frage nach der leichteren Auflösung von Punkt- oder Liniendiagrammen zu beantworten, braucht man sich nur vorzustellen, daß statt der Linien einzelne, aus den Linien herausgegriffene Punkte der drei völlig schief durchstrahlten Einkristalle vorhanden wären. Da ein Punkt keine Richtung aufweist und die Punktkonfiguration infolge des schiefen Strahlendurchtritts durch die drei Kristalle keine geradlinigen Punktreihen (Schichtlinien) enthält, stände man vor einer fast unlösbaren Aufgabe.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Helligkeit der Punkte stellenweise fast nur von den fokussierenden oder zerstreuenden Eigenschaften des deformierten Einkristalls abhängt und zu groben Täuschungen führt, bei Langlinien aber nicht, denn man kann sich mühelos geeignete Stellen des ganzen Gewebebildes der betrachteten Zone zur Schwärzungsschätzung aussuchen und wird, wie im Fall der Fig. 15, durch teilweise Verwischung der Linien gewarnt. Im Dreifachpunktdiagramm muß man jedem Punkt notgedrungen seine Breite und Schwärzung glauben. Seine Nachbarpunkte sagen darüber nichts aus.

Der metallographische Wert der Aufnahme Fig. 26 bedarf keiner Hervorhebung. Das erste, was auffällt, ist die bis auf 1–2° genaue Parallelität des einen in [122]-Lage befindlichen Kristalls mit dem inneren [100]-Quadrat und des anderen [122]-Kristalls mit dem [110]-Quadrat des dritten Kristalls, während die drei Zonenachsen eine vielfach größere Richtungsabweichung voneinander besitzen. Letzterer Umstand ist entscheidend dafür, daß die drei gemeinsam gewachsenen Kristalle nicht zu einem einzigen Einkristall zusammenwuchsen, d. h. daß einer vom anderen aufgezehrt wurde. Dies gilt mindestens für die Kristalle der beiden ausgezogen gezeichneten Zonen, die sich mit ihren [110]-Flächen in weitgehend paralleler Lage berühren. Der Kristall, dessen Kernrechteck der [122]-Zone gestrichelt gezeichnet ist, liegt mit seinen [110]-Flächen fast parallel den [100]-Flächen des mit dick ausgezogenen Linien gekennzeichneten Kristalls und seine Zonenachse weicht dabei stark von der dritten Hauptachse des letztgenannten Kristalls ab. Bei diesen beiden sind also die Vorbedingungen zur Bildung eines gemeinsamen Einkristalls noch viel weniger gegeben, da die fast parallelen Flächen ganz verschiedene Besetzungsarten und Besetzungsdichten aufweisen, gleichseitige Dreiecke gegen rechtwinklige Dreiecke. Die durch die innige Berührung solcher Flächen gegebene Störung des Gleichgewichts der Grenzfelder scheint also nicht soviel potentielle Energie zur Verfügung zu haben, um einen grundlegenden Packungswechsel der benachbarten Atome einleiten zu können.

Die zahllosen anderen Linien, die auf dem Diagramm Fig. 26 noch erschienen sind, hätten sich durch Anwendung der oben und in den früheren Mitteilungen beschriebenen Maßnahmen fast vollständig vermeiden lassen, so daß ein dreifaches Diagramm von annähernd der Einfachheit, wie die Zeichnung Fig. 27 es darstellt, entstanden wäre. Der übermäßig weitwinkelige Primärstrahlkegel von 35° hätte höchstens den Nutzen haben können, vielleicht die Anwesenheit eines vierten Einkristalls anzuzeigen, der mit einer seiner stärksten Zonenachse etwa am Rande des Diagramms sich bemerkbar machen könnte. Es sind aber keine derartigen Spuren zu finden.

Die Anwendung der zu großen Konvergenz hatte, wie hervorgehoben, nur den Zweck, zu zeigen, daß die Bildkraft der charakteristischen Zonenschnittgewebe – im physiologischen wie im mathematischen Sinne – selbst in einem regellosen Dreikristalldiagramm nicht verlorengeht und daß man zuviel Linien viel weniger zu befürchten braucht als zuviel Punkte. Der heuristische Wert von Mehrkristalldiagrammen dieser Art auf dem Gebiete der Metallographie kann kaum hoch genug bewertet werden, gehört aber nicht zum vorliegenden Hauptthema und braucht daher nicht weiter verfolgt zu werden.

8. Neue Aufnahmeverfahren von Weitwinkeldiagrammen

Dagegen sollen jetzt einige alte und neue methodischen Mittel beschrieben werden, die auch Mehrkristalldiagramme wesentlich vereinfachen. Die Konvergenzbeschränkung als Hauptmittel in dieser Richtung ist schon mehrfach vorgeführt worden. Ein so überraschendes Beispiel, wie die drei *SiC*-Aufnahmen in Fig. 32–34, war aber bisher noch nicht darunter. Die verhältnismäßig geringen Unterschiede der Beleuchtungsart sind den Unterschriften zu entnehmen. Fig. 32 dürfte so ziemlich das Optimum an Zonenreinigung darstellen, das durch günstige Wahl des Konvergenzwinkels erreichbar ist. Trotzdem sind noch sechs sehr starke kreuzförmige Reflexe übriggeblieben, die nicht zur Hauptzone gehören können, weil sie sonst ebenso vollständige Sechsecke bilden müßten, wie die vorhandenen es sind. Sie stören zwar in dem

einfachen *SiC*-Diagramm nicht, weil man sie dort sofort als nicht tautozonal erkennen kann. In Aufnahmen komplizierterer Kristalle müßten sie dagegen beseitigt werden können, um Fehlindizierungen zu vermeiden. Die hierfür zur Verfügung stehenden weiteren Hilfsmittel sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

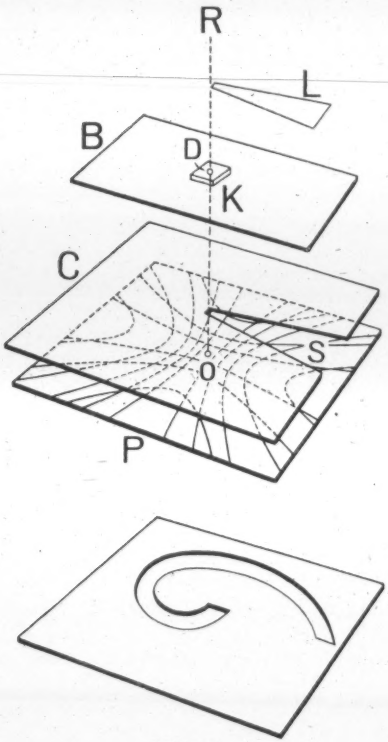


Fig. 36.

Als Übergang möge noch eine vereinfachte neue Form der „vollständigen Spektraldiagramme" von 1919 gekennzeichnet werden, die in Fig. 35 dargestellt ist. Sie unterscheidet sich von jener dadurch, daß die Kurzlinien alle senkrecht zu ihren Radiusvektoren liegen, daß also Haupt- und Nebenspektren gleich erscheinen. Die Kurzlinien sind sämtlich Scheitelstücke der Hyperbeln. Wenn man sie durch Konvergenzvergrößerung nach beiden Seiten gleichmäßig verlängert, entstehen die Weitwinkeldiagramme.

Das Aufnahmeverfahren ist in Fig. 36 schematisch dargestellt.

Der Kristall *K* wird zusammen mit der photographischen Projektionsebene *P* um die Achse *RO* gedreht (kontinuierlich rotierend), während die Strahlenquelle *L*, die auch als breiter Spalt einer nicht dargestellten Blendenplatte gedacht werden kann, und die Blendenscheibe *C* mit dem Spalt *S* stehenbleibt. *K* ist auf, über, unter oder in dem Diaphragma *D* der Blendenscheibe *B* befestigt, sei es mit *B* selbst starr verbunden oder mit *P*, wenn *B* mit *C* und *L* starr verbunden ist.

Der Schlitz *S* von *C* liegt vorteilhaft genau unterhalb *L* in Richtung *RO*, braucht aber nicht die Größe bzw. Sektorbreite von *L* zu haben. Es erscheinen bei dieser symmetrischen Lage von *L* und *S* im Diagramm nur die Scheitelbogenstücke der Hyperbellinien, und zwar tangential zu den Polarkreisen, wie Fig. 16 zeigt, andernfalls schief aus dem vollständigen Diagramm herausgeschnittene Aststücke, wie auf den „vollständigen Spektraldiagrammen" des Verfassers vom Jahre 1919 (l. c. 3) die Linien der Nebenspektren. Die Herstellung der Weitwinkeldiagramme in der Vollständigkeit, wie sie in Fig. 36 gestrichelt dargestellt ist, wird nur durch Erweiterung von *S* oder *L* oder beider in Sektorform erreicht. Es muß jedoch von *C* so viel übrigbleiben, als die Zentralprojektion von *L* durch *D* auf *C* umfaßt. Andernfalls würde das Primärstrahlbüschel die Platte *P* direkt treffen.

Durch weitere Modifikation der gegenseitigen Lage von *L* und *S*, gegebenenfalls auch durch Verdoppelung von *S*, ferner auch durch Veränderung der Länge des einen oder anderen in radialer Richtung und vor allem durch synchron oszillierende, gleichgerichtete Bewegung der radial verkürzten Schlitze *S* und *L* zur Achse *RO* hin und von ihr fort können beliebige Teile des in Fig. 25 gestrichelt gezeichneten Diagramms einer vorgegebenen Zone selektiv zur Erscheinung gebracht werden. Ganz besonders kann die Hauptzone, d. i. die auf der Photoebene *P* senkrecht stehende, von den Überlagerungen durch andere Zonen befreit werden. Damit ist die Haupteigenschaft der sog. Röntgengoniometer (Weißenberg, Schiebold, Sauter) auch für die Vorwärts-Weitwinkeldiagramme gewonnen. Der Unterschied besteht darin, daß bei jenen die einzelnen Schichtlinien selektiv hervorgebracht werden, bei den Vorwärts-Weitwinkeldiagrammen die Zonen. Nur die sog. Äquatorschichtlinie stammt von einer Zone. Die anderen Schichtlinien werden von nicht tautozonalen Gruppen von Flächen erzeugt.

Die erwähnte synchron oszillierende Bewegung des durch das verkürzte *L* einfallenden Strahlenbündels läßt sich leicht durch Schwenken des ganzen Apparates gegenüber der

Röntgenröhre bzw. Elektronenstrahlquelle erreichen, etwa um eine in D auf RO bzw. der Zeichenebene der Figur senkrecht stehende Achse, während die als Spalt gedachte Strahlenquelle L durch einen fest mit der Röntgenröhre verbundenen breiten Querspalt – in Fig. 36 nicht dargestellt – verkürzt wird. Das gleichsinnig synchrone Mitwandern eines analogen Querschlitzes über oder unter S kann z. B. durch eine um RO synchron mit der Apparatschwenkung mitrotierende Kreisscheibe parallel und nahe C bewirkt werden, die einen Schlitz von der Form einer nahe der Drehachse RO beginnenden Archimedischen Spirale besitzt (Fig. 36 unten).

Die Befreiung des Diagramms der Hauptzone von den Linien der Nebenzonen mit Hilfe derartiger Vorrichtungen ist um so vollständiger, je schmaler S ist. Sie ist auch dann schon sehr wirksam, wenn S so breit gewählt wird, daß sich die Linien im Mittelgebiet des Zuckerdiagramms (Fig. 13, Tafel XVII) zum vollständigen Gewebebild zusammenschließen, wie sie schon 1917 vielfach vom Verfasser hergestellt wurden.

Eine exaktere, aber technisch schwierigere Ausblendung des variierenden Reflexstrahl-Hohlkegels kann durch einen koaxial zu RO liegenden Ringspalt, etwa vom Durchmesser des Buchstabens O in Fig. 36, oder auch schon durch eine Kreisscheibe von dieser Größe erzielt werden, die von O aus bis nahe an K heran synchron mit der Apparatschwenkung in Richtung OK hin und her bewegt wird. Der projektive Schatten dieses Ringspaltes oder der Scheibe allein auf P vergrößert und verkleinert sich entsprechend und kann durch gegenseitige Verlagerung von Scheibe und Ring in der Bewegungsrichtung noch weiter modifiziert werden, gegebenenfalls noch durch Phasenverzögerung.

Die Wirkung der beschriebenen Zonenselektionsvorrichtungen ist ähnlich, aber noch weitergehend als bei den Diagrammen der Tafel VII l. c. 1, durch Variation des Primärstrahlkegels erreicht wurde. Man kann dort mit ihrer Hilfe nicht nur die Nebenzonenlinien in der Mitte von Fig. 18 (Al) beseitigen, wie Fig. 19 (Al) es zeigt, sondern auch noch die Randlinien unterdrücken und das Hauptzonendiagramm so weit nach dem Bildrande zu ausdehnen, wie in Fig. 17 bei Steinsalz. Das hieße aber gerade auf die charakteristischen Abbildungseigenschaften der beiden typischen Kristalle verzichten. Die Selektion darf daher nicht als Universalmittel betrachtet werden, wie es bei den Goniometeraufnahmen nach Weißenberg und nach Schiebold-Sauter grundsätzlich angewandt werden muß, sondern als ein zusätzliches Differenzierungsverfahren von großer Ausdrucksfähigkeit, die noch dadurch wesentlich gesteigert werden kann, daß man die Selektion nur auf einen Teil des Diagramms erstreckt, z. B. eine Hälfte oder einen Quadranten, und so mit noch größerer Sicherheit und in kürzerer Zeit tautozonale und zonenfremde Linien kennzeichnet. Auch die Unterscheidung durch beliebig geschwächte Wiedergabe der zonenfremden Linien ist leicht möglich. Die für derartige Partialselektion erforderlichen Mittel sind sehr einfach, aber schwer darstellbar wegen ihres komplizierten räumlichen und zeitlichen Ineinandergreifens[19]).

Das Diagramm Fig. 35 ist wegen der hohen Symmetrie der hexagonalen Zone des SiC wenig geeignet, um die Unsicherheit der Analyse dieses Kurzliniendiagramms gegenüber einem Langliniendiagramm (Weitwinkeldiagramm) zu zeigen. Aber auch die Vervollständigung des SiC-Diagramms zu einem Weitwinkeldiagramm durch Zeichnung läßt die Schwierigkeit bei wirklicher Ausführung schnell erkennen. Die einfachen geradlinigen Verlängerungen der Kurzlinien würden nicht zu den richtigen Inzidenzen führen, da ja auch die Scheitelabstände der Kurzlinien vom Pol nach einer hyperbolischen Skala wachsen. Man müßte also entweder erst diese Abstände mit dem cos des zugehörigen Glanzwinkels korrigieren oder die Verlängerung durch Hyperbelbogen ausführen. Praktisch käme nur ersteres in Frage.

Zeichnet man in dieser Weise das Kurzliniendiagramm einer monoklinen Zone um, so müßte die Zonenachse sehr genau senkrecht auf der Photoebene gestanden haben, wenn Verwechslungen der Inzidenzen auch bei äußerst genauer zeichnerischen Ausführung mit Sicherheit vermieden werden sollten, ganz besonders bei mäßiger Güte des Wachstums der Kristalle, die als Regel angenommen werden muß. Alle diese Schwierigkeiten werden völlig beseitigt dadurch, daß man die genügende Verlängerung der Kurzlinien (Scheitelbogenstücke der Hyperbeln) dem Kristall und den Strahlen überläßt. Gerade bei schlecht gewachsenen Kristallen findet man in dem dann entstehenden Weitwinkeldiagramm immer noch genügend scharfe Stellen, an denen man den Zirkel ansetzen kann. Da die Länge der Linien mindestens zwei Größenordnungen höher ist als die der Flecke, erhöht sich die Sicherheit der Mittelung bei unscharfen Diagrammen entsprechend. Ganz besonders gilt dies auch für die Schwärzungsmittelung z. B. für die Fourier-Analyse. Für die topographische Vermessung ist es eine geringe Mühe, unscharfe Linien mit Hilfe eines Zirkels (Stabzirkel aus zwei ineinandergeschobenen Röhren) nachzuziehen, da der

19) Siehe die 1936 beginnende Patentliteratur.

Krümmungsradius sich aus dem Scheitelabstand in einfachster Weise berechnen läßt. Das Kennzeichen für die Wahl der richtigen Lage des Krümmungskreises sind die zahlreichen Inzidenzpunkte, die ein Vielfaches von den Punkten eines Punktdiagramms bilden. Die Genauigkeit der Anschmiegung der Krümmungskreise an die Hyperbeln ist, wie die geringe Krümmung der Linien in den Diagrammen der vorliegenden und der früheren Arbeiten beweist, größer als die Vermessungsfehler mit Zirkel und Lineal.

Die Möglichkeit der Verwechslung bzw. Fehlindizierung von unscharfen Punkten schlecht gewachsener Kristalle ist, wie schon mehrfach betont wurde, nicht nur durch die Zahl der Inzidenzpunkte und bei hoher Symmetrie der Zone durch ihre Mehrzähligkeit, sondern auch durch die damit zusammenhängende Form der Zerfallfigürchen auf ein Minimum herabgesetzt.

9. Aufhebung der hyperbolischen Verzerrung der Langliniendiagramme bei orthogonaler und schiefer Richtung der Zonenachse

Fig. 37 zeigt die Herstellung eines hyperbolischen Polarkoordinatennetzes (untere Hälfte) aus einem linear gefeilten (obere Hälfte) in der

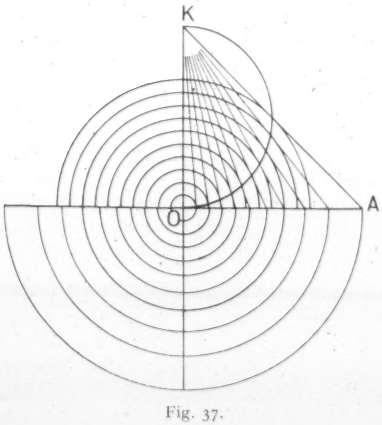


Fig. 37.

Diagrammebene. $O\bar{K}$ ist der Abstand Kristall–Diagrammebene (Apparatekonstante). Das Tangentenbüschel von $\bar{K}$ an die lineare Polarteilung teilt den Radiusvektor OA hyperbolisch. Um die Berührungspunkte der Tangenten an die Kreise genauer treffen zu können, empfiehlt es sich, den eingetragenen Halbkreis OK zu ziehen, der der Inversionskugel der Fig. I und II auf Tafel VI (l. c. 1) entspricht. Daß in obiger Fig. 37 der Radiusvektor des äußersten Kreises der hyperbolischen Polarteilung $OA = OK$ gewählt wurde, ist willkürlich. Der äußerste Ablenkungswinkel von der Zonenachse, der noch in das Polarkoordinatennetz hineinfällt, ist dann 45° (halber Reflexkegelwinkel), ein Meßbereich, über den man wohl nur selten hinausgehen wird. Die bisher veröffentlichten Diagramme reichen höchstens bis 35°. Es wird immer danach gestrebt, die notwendige Zahl höherer Ordnungen der Linien durch Benutzung kleiner Wellenlängen, Antimon-K oder Molybdän-K, zu erzielen. Bei dünnen organischen Kristallen, die so harte Strahlen zu schwach reflektieren würden, kann man die übliche Kupferstrahlung ohne Nachteil benutzen, weil diese Kristalle fast ausnahmslos größere, oft sehr große Gitterkonstanten haben und daher auch bei langen Wellen genügend viel höhere Ordnungen der Linien unter genügend kleinen Winkeln reflektieren.

Die einfachste Anwendung des hyperbolischen Koordinatennetzes ist die, es auf der Rückseite einer Papierkopie des Diagramms zu zeichnen und die Schnittpunkte des Diagramms bzw. die Ecken der verzerrten Parallelogramme mit einer Nadel genau durchzustechen. Die abgelesenen Werte der Radiusvektoren werden dann entweder auf einen anderen Zeichenblatt in ein lineares Polarkoordinatennetz beliebiger Größe eingetragen, wobei die Winkelablesung als erschwerend hinzukommt, oder das lineare Netz wird ebenfalls auf die Rückseite der Papierkopie eingezeichnet und der durchgestochene Punkt einfach radial um den Differenzbetrag der beiden Netze nach dem Pol zu versetzt. Dieses Verfahren zeigt am anschaulichsten den Entzerrungsprozeß.

Ein anderes halb rechnerisches Verfahren beruht auf der l. c. 1 beschriebenen Tatsache, daß die großen Halbachsen der Hyperbeln die Tangenten der zugehörigen Glanzwinkel sind, daß man sie also einfach mit dem Kosinus der Glanzwinkel zu multiplizieren braucht, um den Sinus des Glanzwinkels zu finden, der seinerseits der gesuchte verkürzte Radiusvektor ist. Die genaue Messung und Konstruktion der Halbachsen muß jeweils auf der Bildseite einer Papierkopie erfolgen und genau ausgeführt werden, was lästig ist. Die Umrechnung kann dann allerdings ohne weiteres aus einer Tabelle der natürlichen trigonometrischen Zahlen, in der Sinus und Tangens nebeneinanderstehen, entnommen werden. Der gesuchte Sinuswert steht unmittelbar neben dem gemessenen Tangenswert, der auf den Abstand KO als Einheitslänge reduziert ist. Leider sind die üblichen Tabellen dieser trigonometrischen Zahlen zu grob abgestuft (in Viertelgrad).

Der Vorteil der Umzeichnung der Lote bzw. Halbachsen der Hyperbeln ist indessen der, daß die gefundenen Radiusvektoren unmittelbar nach Richtung und Länge die Seiten der Zellen des „reziproken Gitters" der analytischen Kristallographie und somit der gesuchten Primärnetze sind, die miteinander in ihren Parallelogrammecken inzidieren, d. h. sich zum Primärgewebe zusammenschließen. Jeder Zeichenfehler bei der Aufsuchung der Scheitelpunkte der Hyperbeln wird sich in ungenauer Inzidenz äußern. Je mehr Einzelnetze des im Diagramm vorhandenen Gewebes man zur Messung heranzieht, um so genauer wird der Mittelwert der streuenden Inzidenzpunkte, d. h. der Punkte des gesuchten Punktgitters.

Geht man bei der Auswertung von den Diagrammschnittpunkten aus, so wird das Fällen der Lote auf die gefundenen (geradlinigen) Parallelogrammseiten (mit Zirkel) nicht einfacher als vorher das Aufsuchen der Hyperbelscheitel. An die Stelle der Tabellenarbeit tritt dann die Zeichnung des hyperbolischen und linearen Polarkoordinatennetzes, die den Hauptvorteil besitzt, daß jede Zentimeterablesung und Rechnung fortfällt und damit die Irrtumsmöglichkeit sehr wesentlich beschränkt wird.

Das Entzerrungsverfahren der Fig. 37 genügt nur dann, wenn der Lotfußpunkt O des Kristalls K mit dem Pol der zu untersuchenden Zone genügend genau zusammenfällt, etwa innerhalb des kleinsten Kreises der Fig. 37. Schon dieser Spielraum ist um ein Vielfaches größer als der bei Schichtliniendiagrammen zulässige. Die Anforderungen an die Genauigkeit der Zentrierung des Kristalls in die Apparatdrehachse bzw. Lotrichtung sind demnach sehr mäßig, selbst wenn man verlangt, daß ein weiteres Entzerrungsverfahren als das beschriebene nicht mehr angewendet werden soll. Ein Schichtliniendiagramm eines organischen Kristalls erfordert demgegenüber eine mindestens um eine Größenordnung genauere Zentrierung. Andernfalls geraten die sehr zahlreichen Punktreihen eines solchen Diagramms so in Unordnung, daß eine Vermessung sehr unsicher werden kann.

Diesen Nachteil der Schichtliniendiagramme, die Punkte leicht verwechseln zu können, besitzen die Vorwärtsweitwinkeldiagramme nicht. Selbst wenn die Abweichung des Zonenpols vom Lotfußpunkt bis zum dritten Kreis der Fig. 37 reicht, bleibt das Gewebebild so klar erhalten, daß man es auf den ersten Blick wiedererkennt, eine Eigenschaft, die allein ausreicht, um die Überlegenheit der Liniendiagramme gegenüber den Punktdiagrammen zu sichern. Sie wird noch gesteigert dadurch, daß die Überführung eines schief projizierten Zonenbildes in ein orthogonales, die wir Rektifikation[20]) nennen wollen, zeichnerisch sehr leicht ist. Sie muß der Entzerrung nach Fig. 37 vorausgehen. Obwohl sie schon früher[21]) genau beschrieben worden ist, möge sie nochmals ausführlicher dargestellt werden.

In Fig. 38 bildet die Zonenachse KZ mit dem Lot KZ vom Kristall auf die Diagrammebene und dem Schnitt OZ mit dieser Ebene das feste Grunddreieck der Transformation für die Entzerrung des Zonengewebebildes in der Diagrammebene. Letztere ist um die „Achse der

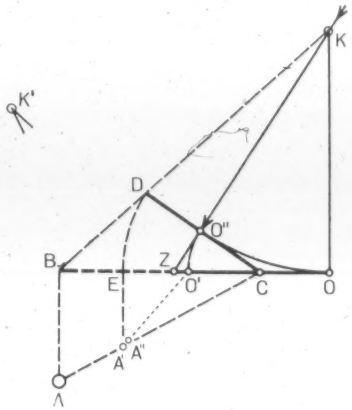


Fig. 38.

Perspektive" OZ als Klappachse in die Figurenebene nach unten umgelegt. A ist einer ihrer zu transformierenden Punkte A_i.

Der Zonenpol Z ist leicht und mit größter Genauigkeit als Schnittpunkt aller Diagonalen der Zonenkernfigur auf dem Diagramm auffindbar. Der Lotfußpunkt O vom Kristall ist durch eine Bohrung im Diagrammfilm, die zwangsläufig genau ausgeführt wird, scharf markiert. Die zu transformierenden Diagrammpunkte sticht man vorteilhaft auf einer photographisch exakt vergrößerten Papierkopie mit einer Nadel durch und konstruiert die Fig. 38 auf der Rückseite des Papiers. Das Grunddreieck KOZ und die Zonennormale CO'' im Abstand KO von K bleiben für alle Diagrammpunkte A_i unverän-

20) rektifizieren = „geradlinig und äquidistant machen" oder „in gewöhnliche kristallogr. Form umwandeln und einordnen" (entzerren). An Kurvenumfangsmessung ist hier nicht gedacht.

21) H. Seemann, Ber. d. Naturf.-Ges. Freiburg Br. **35**, 134–161, 1937.

dert. Die Versetzung der A_i erfolgt in der Richtung auf das „Zentrum der Perspektive" C hin nach A_i'.

Diese Entzerrungsoperation ist für jeden Punkt A die folgende: Lot von A auf die Achse der Perspektive; Verbindung des Fußpunkts B mit K, Schnittpunkt D von BK mit CO''; Kreisbogen CDE; Normale in E auf OB; Schnittpunkt A' mit dem Vektor CA ist der gesuchte Ort. Die auf der Klappachse OZ liegende A_0 werden nach C zu versetzt, z. B. Z über O'' nach O'.

O' ist der neue Zonenpol, der weder mit O noch mit C noch mit Z zusammenfällt. Das fertig transformierte Zonenbild liegt daher als Ganzes beträchtlich versetzt auf dem Ausgangsdiagramm, was aber auf der Rückseite des Papiers nicht in Erscheinung tritt. Es besitzt Größe und Symmetrie einer Aufnahme, die entstanden wäre, wenn die Zonenachse KZ von vornherein mit dem Lot KO zusammengefallen wäre, wie es bei Einzelaufnahmen von Zonen technisch wünschenswert ist.

Daß den durch die Rektifikation gewonnenen Eckpunktsystemen die Bogenverbindungen fehlen, ist kein Nachteil, wenn man die hyperbolische Entzerrung gleich anschließt. Denn nach deren Ausführung müssen die Punkte auf Scharen äquidistanter Geraden liegen, die sich dann leicht mit dem Lineal eintragen lassen. Abweichungen von diesen Geraden bedeuten Transformationsfehler, die auf diese Weise durch Mittelung aller Punkte einer Geradenschar mit großer Genauigkeit eliminiert werden können.

Durch die hyperbolische Entzerrung werden die Punkte A_i' längs $A_i'O'$ nach A_i'' versetzt, entweder durch Multiplikation der Vektoren $O'A_i'$ mit $\cos\varphi_i$ oder durch Benutzung des Kreisnetzes Fig. 37, wobei dessen Zentrum mit O' von Fig. 38 zur Deckung zu bringen ist. Hierbei gilt: $\cos\varphi = K'O'/K'A'$; $K_i'O' = KO$; $K_i'O' \perp O'A_i'$.

10. Die reziproken Beziehungen der Vorwärts-Weitwinkeldiagramme zum Zonenschnitt des Kristallgitters und zu dessen Darstellung durch das sogenannte „reziproke Gitter". Übersicht über die Arbeit gleichen Inhalts im Jahrgang 41, S. 365—220, 1940

Aus drucktechnischen Gründen konnte der genannten Arbeit keine Inhaltsangabe mehr beigefügt werden. Da sie zum Verständnis des folgenden Abschnittes nicht gut entbehrt werden kann, möge sie hier nachgetragen werden.

Der Erfolg und die Eigenart der Arbeit liegt hauptsächlich darin, daß es gelingt, den geometrischen Strahlengang der Raumgitterinterferenzen bei fester Lage des punktförmigen Kristallelementes gegenüber der photographischen Ebene darzustellen als mehrstufige projektive und reziproke Transformation in der Ebene und durch deren Umkehr aus dem gegebenen Diagramm die Originalfigur zu rekonstruieren. Diese Strukturauffassung des Kristalls ist den Diagrammen mit fester Anordnung des punktförmig kleinen reflektierenden Kristallelementes gegenüber der ebenen photographischen Schicht angepaßt (vollständige Spektraldiagramme, Weitwinkeldiagramme, Zonendiagramme, Atomgewebediagramme, Elektronengewebediagramme), insoweit sie in der Hauptsache nur eine auf der Projektionsfläche senkrecht stehende Zone allein abbilden und von anderen schiefstehenden Zonen nur einzelne Linien als „Nebenzonenlinien" erkennbar sind, die unbeachtet bleiben. Ein solches mit Röntgen- oder Korpuskularstrahlen aufgenommenes Diagramm ist ein „inhaltlich reziprokes Bild" der ebenen Schnittfigur der bestrahlten Kristallzone, die als Translationsbündel von strukturlosen Ebenenscharen aufzufassen ist. Seine reziproke Eigenschaft besteht darin, daß die Abstände (Lote) der Diagrammlinien I. Ordnung vom Pol O (Mittelpunkt) im Vergleich mit den analogen Abständen (Loten) in der Originalgewebefigur reziproke Längenverhältnisse besitzen (Abstände = Netzebenenabstände). Die höheren Ordnungen der Diagrammlinien können dann als äquidistante Translationen der invertierten I. Ordnung aufgefaßt werden.

Im Gegensatz zu dieser Art der Reziprozität von Bauelementen (Loten) des Netzes bzw. Gewebes besteht die Reziprozität des sog. „reziproken Gitters" der analytischen Kristallographie in der reziproken analytischen Form, die sich bei Übertragung in die geometrische Form ausschließlich als Drehung um 90° in der Ebene bemerkbar macht, also in einer Transformation in die zur Ausgangslage normale Lage der gleichen Ebene. Dieses mit dem Originalgewebe inhaltlich identische Gewebe wird „polarreziprok"[22]) zu jenem genannt, die Eigenschaft des Diagramms dagegen diagramm-reziprok. Die Größe des „reziproken Gitters" wird durch den aus geeigneten Konstanten, darunter der Zellfläche, zusammengesetzten Parameter reguliert.

Die Abweichung des Diagrammbildes von den kristallographischen (geradlinig-äquidistanten) Netzen und Geweben durch hyperbolische Verzerrung infolge des Kegelschnittcharakters

22) „Polarreziprok" ist hier in einem anderen Sinne gebraucht als in der Terminologie der höheren Kurven. Dort ist die Transformation durch reziproke Radien, angewandt auf alle Punkte einer Kurve, damit gemeint. So sind z. B. die Pascalschen Schnecken zu den Kegelschnitten polarreziprok.

der Projektion, wird für sich allein als Stufe der Gesamttransformation behandelt und muß, sofern sie nicht überhaupt vernachlässigt werden kann, wie z. B. bei allen Elektronendiagrammen, der Vermessung der Diagramme vorausgehen, wenn diese die obigen Eigenschaften besitzen sollen.

Die reziproke Umformung durch Abstandsinversion eines einfachen Parallelogrammnetzes äußert sich lediglich in der Verwandlung des Netzes in sein Spiegelbild, weil nur zwei Abstände (Lote, Höhen der Zelle) zu vertauschen sind. Da die im Diagramm abgebildete Zonenschnittfigur aber aus 3–10 verschiedenen Netzen zusammengesetzt ist, die ein Gewebe mit zusammenfallenden Ecken bilden, z. B. die Richtungen (001) + (011) + (012) + (013), tritt hyperbolische Inversion aller Lote und damit völliger Zerfall der Inzidenzen bzw. der Konfiguration des Gesamtbildes ein. Nur quadratische und hexagonale Zonenbilder bleiben geometrisch ähnlich bis auf leicht erkennbare und zu ergänzende Unvollständigkeiten der Translationen. Diagramme von Zonen geringerer Symmetrie müssen rücktransformiert werden.

Hierfür sind drei wesentlich verschiedene Konstruktionen angegeben. Die wichtigste (Fig. III, Tafel V) führt unmittelbar zur Erzeugung des sog. „reziproken Gitters" der analytischen Kristallographie und damit zum Original. Die Identität der beiden letztgenannten Gitter wird ausführlich mit neuartigen Darstellungsmitteln bewiesen.

Das zweite Rücktransformationsverfahren ist eine Schiebung (Translation der zerfallenen Ecken der Einzelnetze bis zur Inzidenz). Es wird an vier Diagrammen der Zonen [110] und [122] von Steinsalz und Aluminium mit Hilfe parallel gezeichneter Figuren demonstriert (Tafel IX und X).

Das dritte Verfahren ist eine neue Kugelkonstruktion, die die Lote (Gitterkonstanten) des punktförmig klein gedachten Kristallzonenschnittes von der Oberfläche der Kugel zunächst als Sehnen auf die gegenüberliegende Kugelfläche projiziert, wo sie im Gegenpol zusammenstoßen, und dann auf die dahinterliegende Tangentialebene des Gegenpols als dessen Tangenten. Diese Tangenten sind die Lote des Diagramms, d. h. die Abstände der Diagrammlinien vom Pol. Die Projektionswinkel entsprechen den Glanzwinkeln und die projizierten Sehnen der Kugel den Sinuslinien der Braggschen Gleichung, in der sie reziprok zur Gitterkonstanten (Lot, Abstand) auftreten. Um diese Sinuslinien wieder proportional den Kristallzonenloten zu invertieren und aus ihnen das geometrisch ähnliche Bild des Lotbüschels herzustellen, werden die Kugelsehnen auf die Diagrammebene umgeklappt, so daß sie dort das reziproke Lotbüschel bilden, und nun rückwärts in die Ausgangsebene (Zonenschnitt) im Kristallpol K der Kugel projiziert unter Benutzung einer einfachen reziproken Beziehung zwischen den Polradien zweier paralleler Tangentialebenen (Fig. II, Tafel VI, l. c. 1). Errichtet man jetzt in den Endpunkten dieses Lotbüschels die Normalen, so bilden letztere das etwa 10^8-fach vergrößerte geometrisch ähnliche Bild des punktförmig kleinen Kristallzonenschnittes in ihrer Mitte. Praktisch beginnt die Operation naturgemäß damit, daß man die Kugel auf den Pol des gegebenen Diagramms stellt, dann die Sinuslinien auf den Kugeltangenten bzw. Diagrammloten abträgt und erstere auf die Kristallebene der Kugel rückprojiziert. Der Kugeldurchmesser stellt nicht nur unmittelbar den Abstand Kristall-Diagramm dar, sondern ist gleichzeitig noch Inversionslänge und Hypotenuse der Transformationen.

11. Büscheldarstellung des Gitters. Konstruktion der Doppelreflexe

Die neue Darstellung des primären und polaren Gitters als Vektorbüschel und des Diagramms als entartetes (nicht konzentrisches) Büschel wird auch für die Aufsuchung der geometrischen Örter der Doppelreflexrichtungen und der zugehörigen Wellenlänge erfolgreich angewendet (Fig. 39). Die Konstruktion besteht darin, daß an den Enden eines den Kristall darstellenden Vektorbüschels O je eine Normale ohne Vektorcharakter errichtet wird, die ein entartetes, d. h. ein sich vielfach innerlich schneidendes Büschel bilden. Dieses zweite Büschel ist mit dem Diagramm des zu untersuchenden Zonenschnittes identisch, da es auf dem Stabbüschel statt auf dem Lotbüschel des Zonenschnittgewebes errichtet worden ist, also reziproke Abstände seiner Linien vom Pol besitzt wie die primären Gewebelinien. Seine Schnittpunkte sind die zerfallenen Punkte des primären Punktgitters. Gerade dieses zerfallene Bild des Kristalls (die gestrichelten Linien KF und KE in Fig. 39, die ausgezogenen in Fig. II, Tafel V, l. c. 1) repräsentiert in der zu beschreibenden Konstruktion die reflektierenden Strukturflächen des Kristalls. Das nicht zerfallene Ausgangsbüschel dagegen, das seinem Bau (aber nicht seiner Drehlage nach) mit dem Kristall identisch ist (in Fig. 39 die ausgezogenen Vektoren von O), dient nur als konstruktives und analytisches Bindeglied. Es findet also eine Vertauschung der Rollen statt, die der Substitution in der Braggschen Gleichung mit Hilfe der

Gaußschen Beziehung entspricht, wie aus Fig. 39 unschwer abgelesen werden kann:

$$\underbrace{\frac{\sin\varphi_1}{\sin\varphi_2}}_{\text{nach Bragg,}} = \underbrace{\frac{d_1}{d_2}}_{\text{Gauß,}} = \frac{a_2}{a_1} = \underbrace{\frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_2}}_{\text{Figur 39}},$$

worin φ_1 und φ_2 die Braggschen Glanzwinkel, d die Gitterkonstanten (Lote), a die Gittervektoren (Stäbe) und α_1 und α_2 die beiden Dreieckswinkel OKF und OKE bedeuten, deren gemeinsame Hypotenuse KO ist.

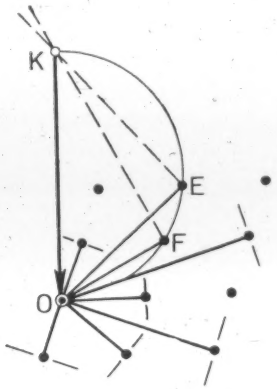


Fig. 39

Die Proportionsgleichung zeigt übersichtlich die zweimal reziproke, folglich proportionale Beziehung der Interferenzwinkel zu den Figurenwinkelfunktionen. Die metrische Bedingung für die Richtigkeit der Übertragung der Interferenzbedingung in die geometrische Konstruktion wird aber erst erfüllt durch die Gleichheit der Winkel φ und α. Sie besteht dann, wenn die gemeinsame Hypotenuse KO der Figur einen Wert besitzt, der der Braggschen und Gaußschen Beziehung auch hinsichtlich der Wellenlänge genügt:

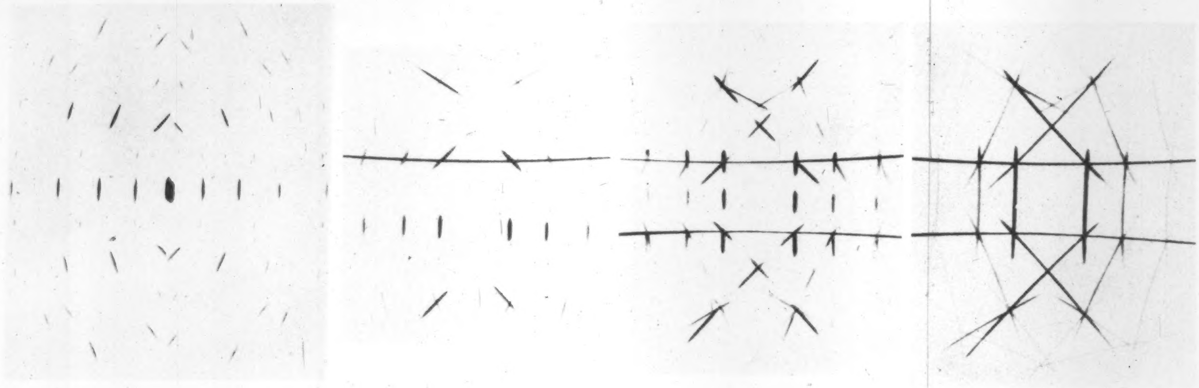
$$KO = \frac{2\,a_1 \cdot d_1}{\lambda} = \frac{2F}{\lambda}.$$

Sofern es sich darum handelt, die obigen Beziehungen zur geometrischen Konstruktion derjenigen Primärstrahlrichtungen zu benutzen, die zur gleichzeitigen Reflexion (Interferenz) an zwei Strukturflächen führt (Doppelreflexe), ist jeweils diese gemeinsame Hypotenuse als Vektor aufzufinden. Außer der Bedingung der Doppelreflexion braucht nur das Gitter nach Form und Größe, z. B. durch die Werte von a_1, d_1, a_2 oder a_1, a_2, F, einschließlich der Indizes bekannt zu sein. Die Zahl der Lösungen ist theoretisch unendlich groß sowohl der Richtung als auch der Länge nach. Jeder gefundene Vektor besitzt die Einfallsrichtung eines Strahls, der an zwei Strukturflächen (dargestellt durch die gestrichelten Schnittgeraden KF und KE der Fig. 39) gleichzeitig reflektiert wird und gibt außerdem durch seine Länge $2F/\lambda$ die verschiedenen Werte von λ an, die jeweils zum Zustandekommen der Doppelreflexion erforderlich sind.

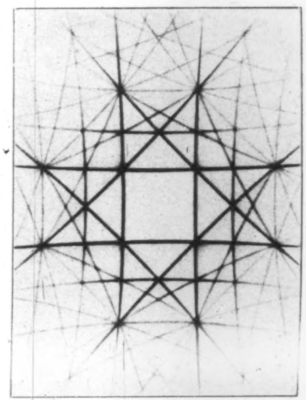
Aus dieser Verschiedenheit der für die einzelnen Strahlen erforderlichen Wellenlängen ergibt sich, daß der sog. Ausbreitungskreis mit dem Radius $1/\lambda$ oder $2F/\lambda$ in der beschriebenen Konstruktion als geometrischer Ort nicht verwendbar ist. Er kann grundsätzlich nur als Approximationskreis und nicht wie hier zur bestimmten Lösung einer metrischen Aufgabe herangezogen werden.

Keine dieser Wellenlängen ist identisch mit derjenigen, die das Diagramm tatsächlich erzeugt hat. Zur Herstellung des Diagramms einer Zone kann jede nicht allzu große Wellenlänge benutzt werden, ohne daß Doppelreflexe möglich sind.

Die durch die Konstruktion gewonnenen Vektoren (Einfallstrahlen) bilden wiederum ein zentrisches Büschel, so daß nach Abschluß der Operation einschließlich des als nicht konzentrische Büschel aufgefaßten Diagramms drei Büschel vorhanden sind, von denen keins das primäre Zonengewebe geometrisch ähnlich und gleichzeitig auch in richtiger, d. h. zu den Einfallstrahlen passender Drehlage wiedergibt. Letztere Eigenschaft, die für die praktische Brauchbarkeit der Konstruktion unentbehrlich ist, besitzt nur das Normalenbüschel (Diagramm). Es muß daher in der Konstruktion zum Träger der Einfallspunkte der Primärstrahlen gemacht werden, obwohl der durch seine diagrammreziproken Eigenschaften bedingte Zerfall des Pols als gemeinsamer Reflexpunkt aller Einfallstrahlen anfänglich das Verständnis stört. Dem könnte zwar abgeholfen werden, indem man das primäre Büschelbild in den Hauptpol der Figur als viertes Büschel eintrüge. Dazu brauchte man sich nur das Ausgangsbüschel um 90° gedreht oder das Normalenbüschel durch konzentrische Translation in den Pol geschoben zu denken. Leider gibt es aber keine zeichnerischen Mittel, um auch nur 2 Büschel leicht unterscheidbar in konzentrischer Lage darzustellen, wie Fig. 8 (l. c. 1) zeigt, zumal im praktischen Gebrauch der Konstruktion noch die beiden Reflexstrahlen jedes Einfallstrahls, d. h. ein 5. und 6. Büschel konzentrisch eingetragen werden müßte. Selbst bei Beschränkung auf nur 3 Strahlen des Ausgangsbüschels bestände die ganze



a b c d



e

Fig. 2. Vervollständigung eines statischen Schichtliniendiagramms (a) mit kurz bemessenen Linien (Hyperbelbogen) zu einem Langlinien- bzw. Weitwinkeldiagramm (e) nach Seemann durch Erweiterung der für (a) benutzten flachen horizontalen Primärstrahlpyramide von 75° × 5° auf 65° × 65° Konvergenzwinkel.

a) Gewöhnliches Seemann-Schichtliniendiagramm von *NaCl* mit *Mo-K*-α-Strahlung wie in l. c. 3 von 1919 (vgl. auch Fig. 3). Der Primärstrahlfächer mit der Hauptrichtung (100) liegt komplanar mit der Äquatorfläche (001), so daß die Spiegelungen an dieser und den wenig zu ihr geneigten Flächen fehlen.

b) Primärfächer aus der Lage von (a) um 7½° um (010) als Schwenkachse hochgekippt, wobei seine Spitze im Kristall bleibt. Er spiegelt sich jetzt partiell selektiv in seiner ganzen Breite als lange Spektrallinie an (001) (Ebene *F* in Fig. 1), während die nullte und die geradzahligen Schichtlinien ausfallen.

c) Kombinationsaufnahme (a) + (b) + Spiegelbild von (b) durch schrittweise Kippung des Primärfächers.

d) Wie (c) mit kontinuierlicher Kippung (Auf- und Abwärtsschwenkung) des Primärfächers.

e) Erweiterte kontinuierliche Kippung des Primärfächers auf über 30° nach oben und unten, d. i. Erzeugung einer Primärstrahlpyramide von über 65° × 65°.

Auf (a) finden sich am Rande und auch an anderen Stellen einige Linienstücke, die auf (e) nicht vorhanden sind. Sie rühren daher, daß (a) relativ viel länger exponiert wurde, daß ferner der Primärstrahlfächer breiter war und daß (a) durch Reflexion an einer Spaltfläche in der *XZ*-Ebene des in der *YZ*-Ebene liegenden Diagramms doppelseitig aufgenommen wurde, während die anderen Aufnahmen mit durchfallender Strahlung (Laue-Fall) [illegible] Ebene liegende dünne Spaltplatte hergestellt wurden. Einige der Kurzlinien von (a) gehören, wie man an ihrer Richtung erkennen kann, anderen als der durch (e) dargestellten Zone an.

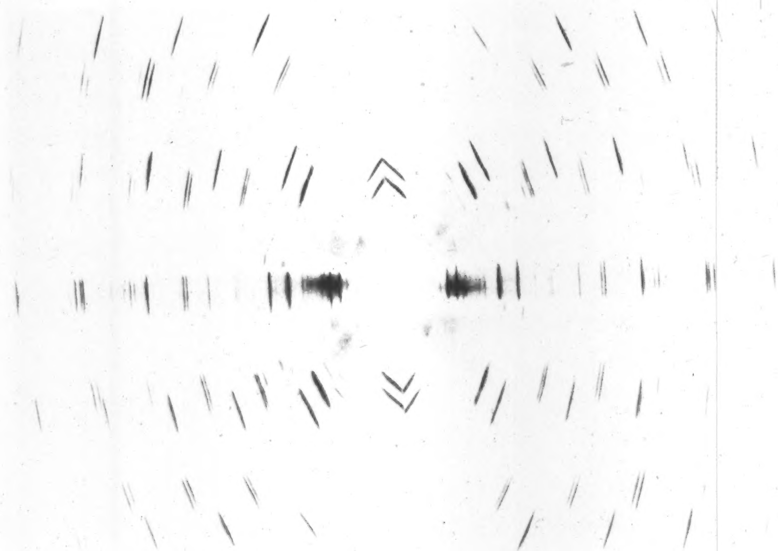
Fortsetzung nächste Tafel.

Fortsetzung von der vorhergehenden Tafel.

Ergebnisse: 1. Es ist unmittelbar zu erkennen, daß Aufnahme (e) nicht vervollständigt wird, wenn man die Aufnahmen (b), (c) und (d) mit ihr zur Deckung bringt. Die letzteren sind demnach nur Partialbilder von (e). Wenn (a) unter denselben Bedingungen wie (b) bis (e) aufgenommen worden wäre, fänden sich keine Linienstücke auf ihr, die nicht auch in (e) vorhanden wären.

2. Die Schnittpunkte der statisch-projektiven Diagrammkonfiguration in Aufnahme (b), (c), (d) und (e) bleiben bei Desorientierung des Kristalls [illegible] unverändert erhalten im Gegensatz zu den schnittpunktslosen Kurzlinienkonstellationen in der statischen Schicht- [illegible] den Fleckendiagrammen der Drehkristallschichtlinienaufnahmen oder Goniometerdiagrammen.

3. Die Schichtlinien von (a) und (b) sind auf (e) durch das Erscheinen der horizontalen Seemann-Kegelschnitte realisiert, gleichzeitig aber durch das ganze Diagramm (e) überflüssig gemacht. Die Aufnahme (e) enthält ihr eigenes Schichtliniensystem, Koordinatensystem und Indexnetz selbst.



[illegible] Kaliumplatincyanür, mit ungefilterter *Pt-L*-Strahlung aufgenommen. Das Bild ist zusammengesetzt aus zwei iden- [illegible] von 1919, die bei schief sitzendem Kristall gemacht wurde. Jede lichtstark auftretende Spektrallinie der [illegible] erkennbares Schichtliniensystem, die alle einander parallel sind. Die Aufnahmemethode entspricht der von Fig. 2a.

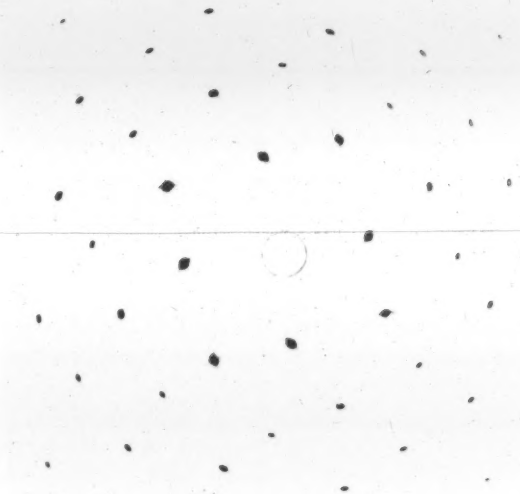


Fig. 4. Streng monochromatisches Schiebold-Sauter-Diagramm von Steinsalz mit eingezeichnetem Koordinatennetz (verzerrtes Gewebebild der Hauptzone; vgl. Abschnitt 2).

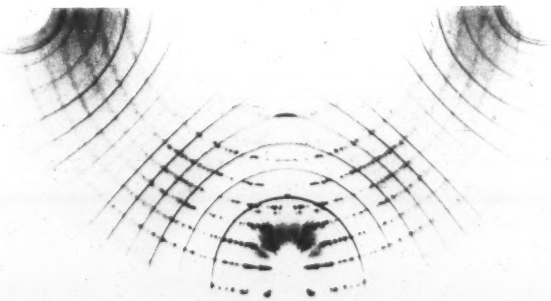


Fig. 5. Kombiniertes Schichtliniendiagramm eines organischen Kristalls mit überlagertem Steinsalz-diagramm nach Sauter. Die als konzentrische Kreise erscheinenden Schichtlinien sind das Koordinatennetz und die Debye-Kurven des *NaCl* ein etwas zu weitmaschiges Ordinatennetz der Einkristallpunkte, das aber zur Eichung des Ordinatensystems benutzt werden kann. Wenn beide Aufnahmen demselben Kristall und derselben Wellenlänge — gleichzeitig oder nacheinander auf dem gleichen Film hergestellt werden, liegen die Reflexpunkte in Schnittpunkten der Schichtkreise mit den Debye-Kurven. Vgl. Fig. 14 und 15 (Tafeln XVIII und XIX).

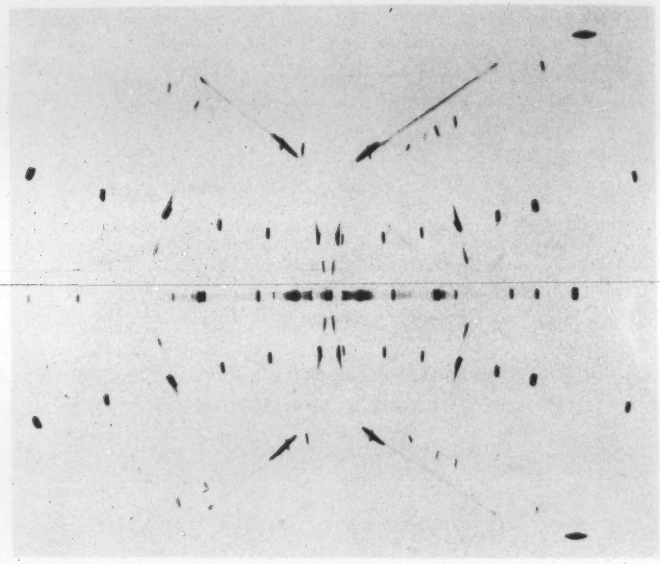


Fig. 6. Statisches Harnstoff-Schichtliniendiagramm (Seemann) auf ebenem Film, mit starker Filterung der *Cu*-Strahlung wie Fig. 8. Der Primärstrahlfächer steht senkrecht zur Achse der Kristallnadel und etwas unsymmetrisch zu den anderen Achsen. Die Aufnahme enthält 4 Zufallsinzidenzen von Flächen, die für *Cu-K-α* in Doppelreflexstellung liegen. Trotz der von 45° bzw. 90° deutlich abweichenden Einfallsrichtung der drei Zonenachsen [110] und [010] ist die Symmetrie der Punkte auf den Schichthyperbeln erkennbar, ein Kriterium für quadratische oder tetragonale Symmetrie. Der Umstand, daß die Hauptzone [010] nicht wie bei Steinsalz (Fig. 8 und 9) ein vertikales, doppelt besetztes Bremsspektrenpaar aufweist (mit Pfeilspitzen), sondern je zwei symmetrisch scheitelnahe Punkte und vier zugehörige schiefe Bremsspektren, kennzeichnet eine rechteckige Zone, d. h. tetragonales System. Die Abweichung des Zonenrechtecks von der Quadratform wird durch die Winkel der Spektren der scheitelnahen Punkte unmittelbar gemessen.

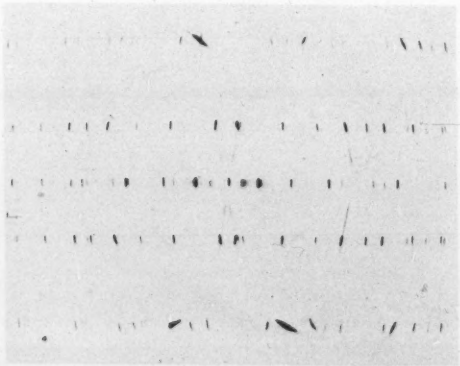


Fig. 7. Statisches Schichtliniendiagramm von Harnstoff wie Fig. 6, aber auf Zylinderfilm, in etwas schiefer Lage des Kristalls zur Primärfächerebene. Der sehr gute Kristall zeigt die außerordentliche Schärfe der Reflexe in ihrer Eigenschaft als echte Spektrallinien trotz ihrer Kürze. Sie sind daher auch ihrer Richtung nach aufschlußreich. Eine Vergrößerung der Dicke (Höhe) des Primärstrahlfächers bewirkt proportionale Verlängerung der Linien und Entstehung einer Langlinienkonfiguration analog Fig. 2a—e.

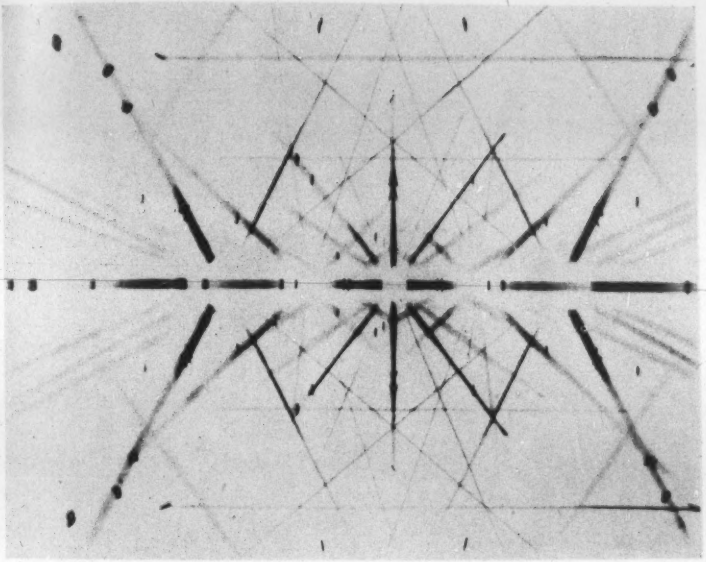


Fig. 8. „Vollständiges Spektraldiagramm" von Steinsalz nach Seemann 1919. Kombination eines statischen Schichtliniendiagramms von äußerst kurzen Linien mit einem Lineardiagramm (Punkt- und Bremsbandkonfiguration), aufgenommen mit ungefilterter *Cu*-Strahlung auf ebenem Film mit ebenem, 0,5 mm dick ausgeblendeten Primärstrahlfächer von 90° Öffnungswinkel, 45° zu beiden Seiten der Diagrammnormalen. Die als Schnittpunkte der Bremsspektren auf dem Äquatorspektrum erscheinenden Zonenpole, insbesondere [010], [110], [120] sind im Gegensatz zu Drehkristallaufnahmen (Fig. 14) getrennt und daher auch bei mäßig guten Kristallen immer klar vermeßbar. Der *NaCl*-Kristall war, wie die hakenförmig gekrümmten stark überexponierten äußeren Reflexe zeigen, beschädigt. Er hatte ursprünglich Stäbchenform von 0,3 mm Dicke. Die Isochromaten sind im Gegensatz zu denen von Fig. 14 Hyperbeln wie in Fig. 6. Die beiden vertikalen Spektraläste von Zone [010] in der Mitte bestehen aus je zwei zusammenfallenden von (101) und ($\bar{1}$01), wie an der Pfeilspitzenform der α- und β-Reflexe erkennbar ist, ein Kennzeichen für quadratische Zonen.

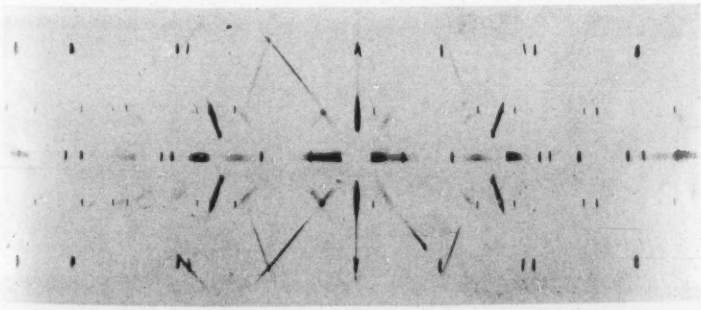


Fig. 9. Seemann-Diagramm von *NaCl* wie Fig. 8, aber auf Zylinderfilm mit stark gefilterter *Cu*-Strahlung (0,02 mm *Ni*). Der Kristall stand etwas schief auf der Ebene des 90°-Primärstrahlenfächers. Der Schichtliniencharakter tritt besser hervor als auf der Drehkristallaufnahme Fig. 14. Auf der Originalaufnahme sind noch sehr viel mehr vermessungsfähige Bremsspektren deutlich erkennbar, die in hinreichender Länge geradlinig sind. Dennoch fallen die beiden [110]-Zonenpole in Fig. 9 sofort in die Augen. Sie haben infolge der Projektion auf einen Zylinderfilm einen bedeutend geringeren Abstand voneinander als in Fig. 8 auf ebener Platte, die denselben Lotabstand vom Kristall hat wie der Zylinderfilm.

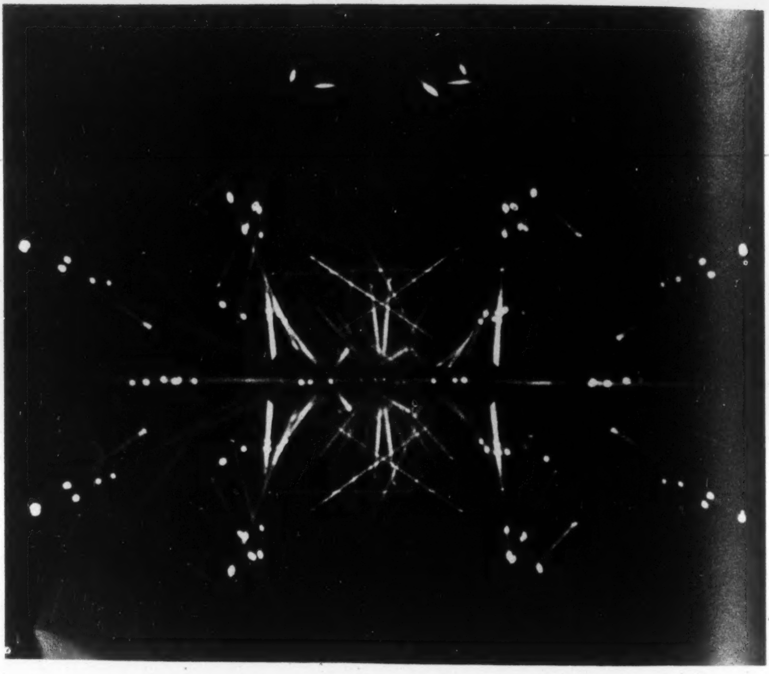


Fig. 10. Seemann-Schichtliniendiagramm von Bergkristall auf ebenem Film. Dünnschliff parallel zur Prismenfläche, 0,1 mm dick. Ungefilterte *Cu*-Strahlung. Hexagonale Achse parallel zum Äquator in der Ebene des 60°-Primärstrahlfächers, der symmetrisch zur Flächen- bzw. Dünnschliffnormalen einfällt. Die beiden großen Umhüllungsellipsen oberhalb und unterhalb des Äquators sind die Spuren der Zonenkegel der beiden anderen Basisachsen. Alle Bremsspektren erscheinen im Gegensatz zu Fig. [illegible] geradlinig wegen der Projektion auf die Ebene und sind auf Zonenpole auf dem Äquator gerichtet. Infolge geringer Dezentrierung des Kristalls gegen den Primärstrahlfächer schneiden sich die Verlängerungen der Bremsspektren nicht genau in einem Punkte des Äquators, sondern umhüllen dort einen kleinen Kreis bzw. Ellipse analog den beiden genannten großen Ellipsen.

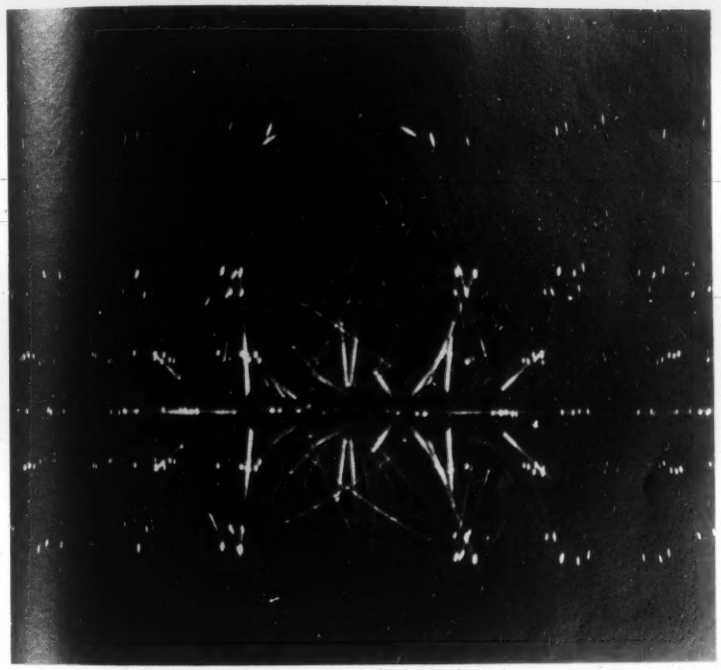


Fig. 11. Dieselbe Aufnahme wie Fig. 10 auf Halbzylinderfilm (fast $^3/_4$-Zylinder). Die Schichtlinien erscheinen nicht genau geradlinig wegen der Dezentrierung des Kristalls zum Primärstrahlbündel und zur Filmzylinderachse. Außerdem sind dieselben Asymmetrien der Bremsspektren erkennbar wie in Fig. 10, die noch dazu zum Teil stark gekrümmt sind wegen der Projektion auf den Zylinder. Die normal zum Äquator liegenden Bremsspektren und die zum Äquator wenig geneigten und nächsten sichtbaren sind praktisch geradlinig. Die Schärfenunterschiede der Reflexpunkte rühren daher, daß der Dünnschliff (vgl. Unterschrift zu Fig. 10) feste Lage zum Filmzylinder die streifend austretenden Reflexe daher sehr schmal werden. Bei gleicher Konvergenz des Primärstrahlfächers bzw. gleichem Schwenkbereich sind im Seemann-Diagramm (Fig. auf dem ...wärts-Halbzylinder des Films mehr Reflexpunkte enthalten wie auf dem ... analogen ...lányi-Schiebold-Drehkristalldiagramms, aber in sehr stark veränderter W... im übr... unverändert liegenden Schichtlinien (siehe Abschnitt 2). Alle Punkte der ... die etw... breite Halbzylinderfläche hinausgehen, sind demnach meist entbehrlich.

H. Seem... ...gel- und Linearprojektion der kristallabtastenden Röntgeninterferenzen ... ...sbesondere bezüglich der indirekten Erzeugung der Primärstrahlbüschel

Fig. 12. Schichtlinien-Punktdiagramm von Bergkristall auf ebenem Film mit ungefilterter Cr-Strahlung. Festkristallmethode. Primärstrahlfächer 30°. Durch geeignete Abblendung ist erreicht worden, daß die langwelligen Teile des Gesamtspektrums im Kristall stark absorbiert wurden zugunsten des kurzwelligen Teils der Bremsspektren. Das Äquatorspektrum steht senkrecht. Siehe Abschn. 3.

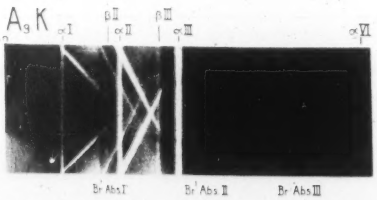


Fig. 13. Spektrogramm mit Zuckerkristall, mit Lochkameramethode aufgenommen. Die ... ggen Hyperbelsegmente, die auf der Zuckeraufnahme erscheinen, außer wenn ganz besonders st... ge-blendet wird, führten ... 1919 zur Ausarbeitung der Kegelgeometrie der Kristalldiagr...

Fig. 14. Schiebold-Polanyi-Schichtliniendiagramm (Drehkristallmethode) von Steinsalz auf Zylinderfilm. Stark überexponiert zur Sichtbarmachung des polaren Bremsspektrennetzes mit ungefilterter *Cu*-Strahlung (vgl. Abschnitt 4 und 5). Primärstrahlblenden $2 \times 0{,}5$ mm Durchmesser. Schwenkung einer Hauptachse des Kristalls etwa 45° nach beiden Seiten von der Primärstrahlrichtung. Spektroskopisch betrachtet ist das Diagramm als Ganzes ein breites multiples Interferenzspektrum mit der Äquatorschichtlinie als Nullinie und den andern Schichtlinien als unterbrochen (punktiert) erscheinenden Spektrallinien bzw. Isochromaten. Dazwischen liegt das kontinuierliche Bremsspektrum, gleichfalls unterbrochen wiedergegeben durch die Bremskurven, die als geometrische Ausschnitte aus ihm angesehen werden können. Sie erreichen auf ihrem Scheitel die größte Wellenlänge ihrer Bahn und durchlaufen beim Abstieg wieder dasselbe Spektralgebiet des Gesamtspektrums rückwärts. Da letzteres ein Überlagerungsspektrum ist, sind diese Gebiete für die verschiedenen Bremskurven von verschiedener, aber multipler Wellenlängenskala. Bei steiger Vergrößerung der Wellenlänge der Reflexpunkte wandern diese auf den unverändert stehenbleibenden Bremskurven vom Äquator fort bis zum Scheitel der Kurven, wo sie verschwinden.

Fig. 15. Debye-Scherrer-Kurven (abgewickelte Kegel-Zylinder-Durchdringungen) von Steinsalzpulver mit Cu-K-Strahlung durch 0,02 mm-Ni-Filter, auf gleich großem Film aufgenommen wie Fig. 14. Wenn beide Abbildungen Pol auf Pol zusammengelegt und mit einer hellen Lampe aus nächster Nähe durchleuchtet werden, liegen alle α-Reflexe der Fig. 14 auf den Debye-Kurven. Das Debye-Diagramm bildet dann das Index-Ordinatennetz der Schichtlinien der α-Reflexe. Vgl. Abschnitt 3.

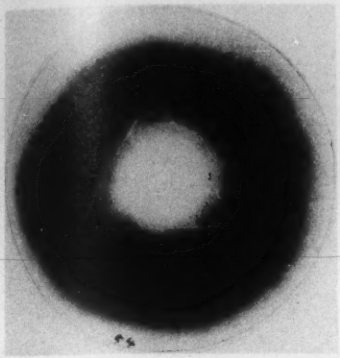


Fig. 20. Extinktionsdiagramm von Diamant. Aus l. c. 13.

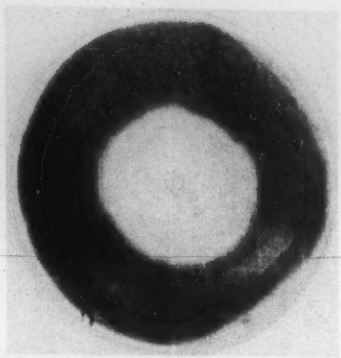


Fig. 21. Extinktionsdiagramm von Steinsalz. Ältere Aufnahme.

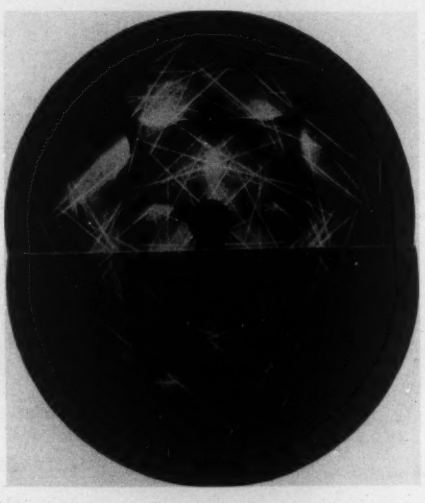


Fig. 22. Obere hellere Halbaufnahme: *Mo*-Weitwinkeldiagramm einer 0,5 mm dicken, auf 20 cm Krümmungsradius gebogenen Quarzplatte. Untere dunklere Halbaufnahme: Dieselbe bei entspannter Platte.

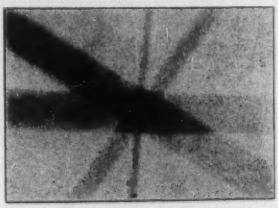


Fig. 23. Vergrößertes Teilbild eines Weitwinkeldiagramms von gebogenem Glimmer. Aus l. c. 13.

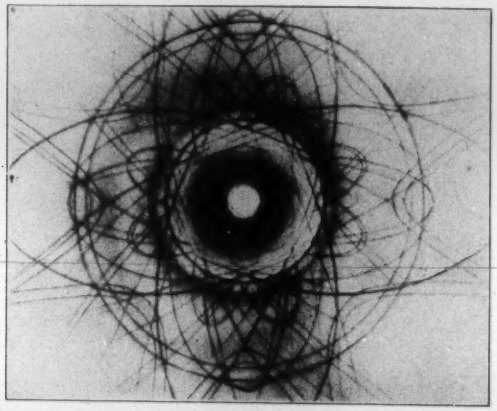


Fig. 24. Rückstrahl-Weitwinkeldiagramm von Steinsalz nach der Methode von Fig. 18 und 19 aus l. c. 16.

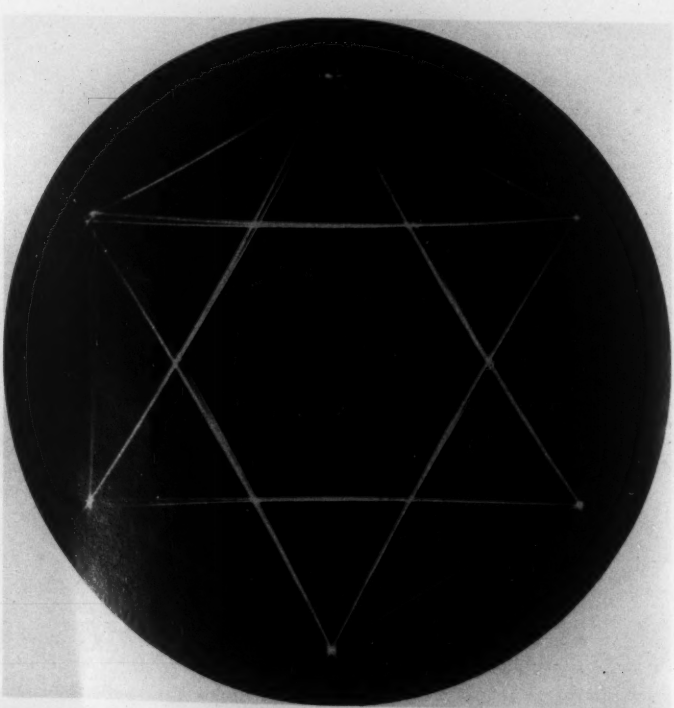


Fig. 25. Vorwärts-Weitwinkeldiagramm von Bergkristall zum Nachweis und zur Vermessung grober Mosaikstruktur. Es sind 3—4 Einkristalle vorhanden, die um die unmittelbar meßbaren Winkelbeträge um den untersten Schnittpunkt verdreht liegen. *Cu-K*-Strahlung mit 0,02 mm *Ni* gefiltert. Dünnschliff senkrecht zur Achse 0,3 mm dick. Ausgeblendete Fläche 0,4 mm Durchmesser.

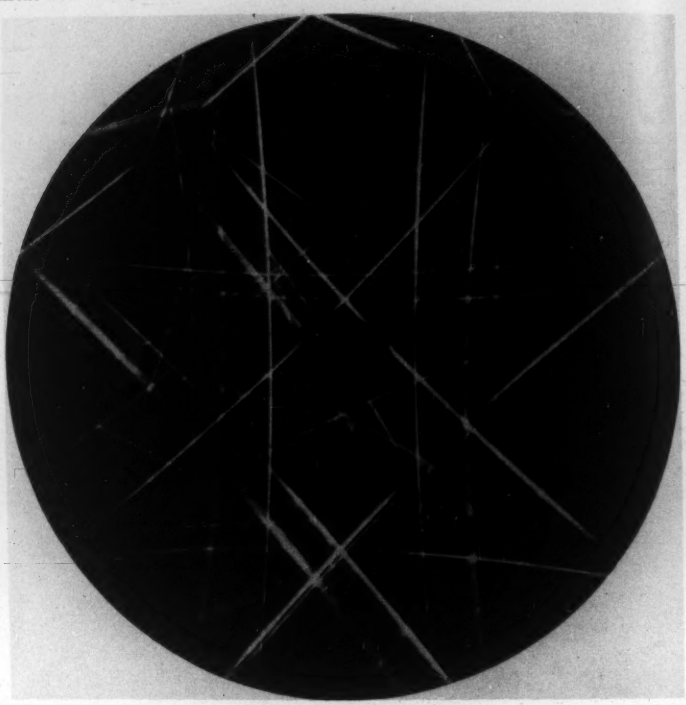


Fig. 26. Stark weitwinkeliges Vorwärtsdiagramm von drei *Al*-Einkristallen in einem *Al*-Blechbereich von 0,1 mm³. Siehe Abschnitt 7.

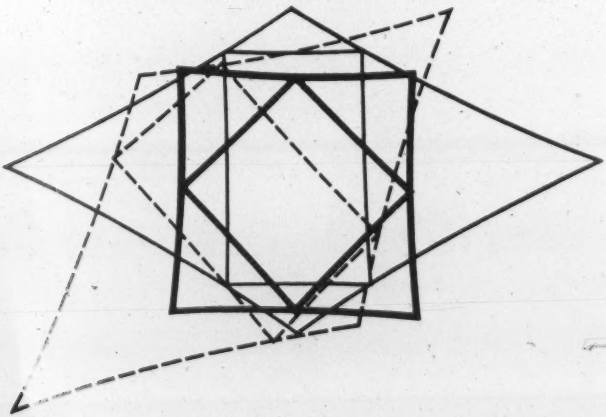


Fig. 27. Die charakteristischen Zonenkonfigurationen aus dem Diagramm Fig. 26, translatorisch versetzt. Dick ausgezogen: quadratische Zone wie Fig. 18. Dünn ausgezogen und gestrichelt je eine Zonenfigur [122] wie in Fig. 30.

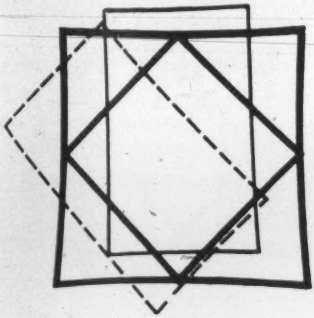


Fig. 28. Kernfiguren von Fig. 26, translatorisch versetzt, ohne die Rhomben von Fig. 27.

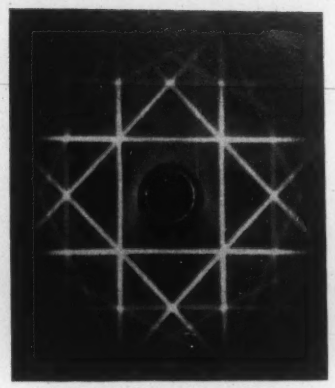


Fig. 29. Quadratisches Zonenbild von *Al* (Diagramm).

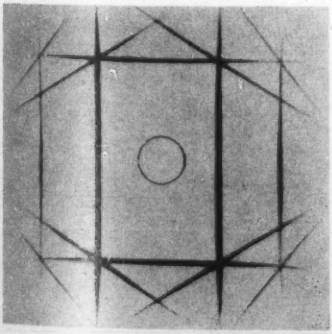


Fig. 30.
Kernfigur der [122]-Zone von *Al* (Diagramm). Diese Figur ist identisch mit der in Fig. 28 und 29 l. c. 1 dargestellten, die dort durchgehend mit ihren nicht reziproken Richtungskoordinaten (112) gekennzeichnet ist. Außerdem ist sie dort um 90° gedreht wiedergegeben im Vergleich zu obiger Figur.

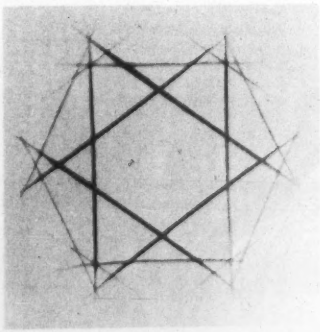


Fig. 31.
Kernfigur der [110]-Zone von *Al* (Diagramm).

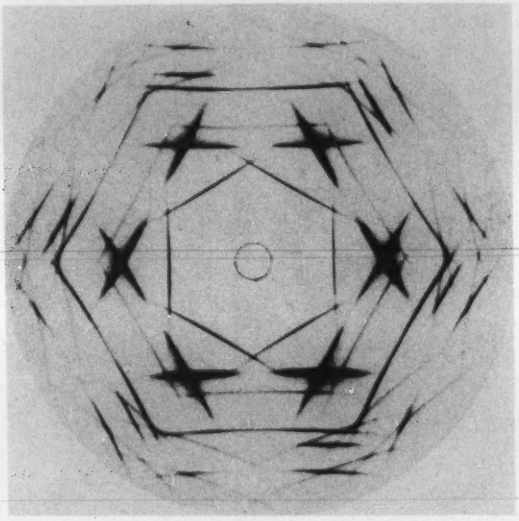


Fig. 32. Vorwärts-Weitwinkeldiagramm von Carborund (*SiC*) in Spitzkegelbeleuchtung in der Achsenrichtung mit *Mo-K*-Strahlung, *Zr*-Filter 0,03 mm. Die sechs sehr stark geschwärzten Linienkreuze sind Reflexe von schief zur hexagonalen Achse liegenden Flächen. Siehe Abschnitt 8.

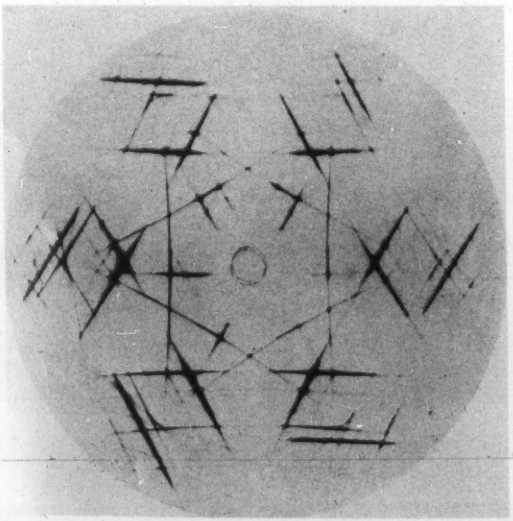


Fig. 33. Vorwärts-Weitwinkeldiagramm wie Fig. 21 in Hohlkegelbeleuchtung.

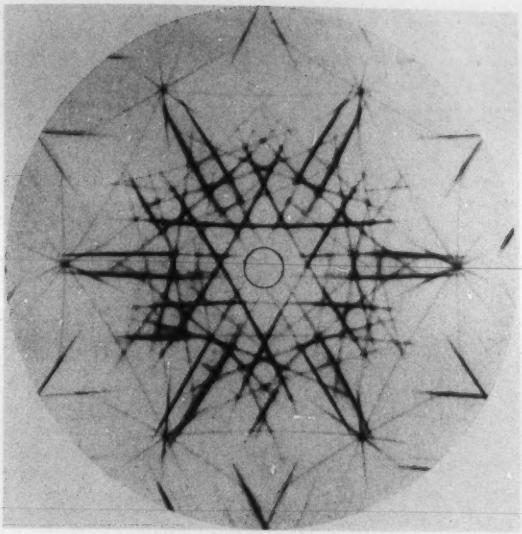


Fig. 34. Vorwärts-Weitwinkeldiagramm wie Fig. 32 und 33 in stark konvergenter Hohlkegelbeleuchtung.

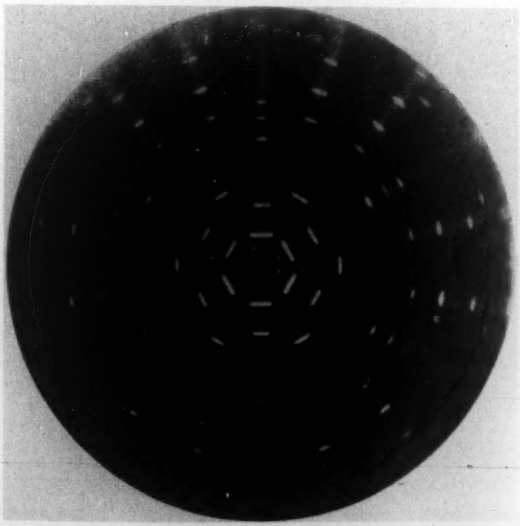


Fig. 35. Neues Kurzliniendiagramm der hexagonalen Zone von *SiC* nach dem Verfahren von Fig. 9b in Abschnitt 8. Die Kurzlinien sind Scheitelausschnitte aus den Hyperbeln der Langliniendiagramme Fig. 32—34 und ebenfalls nicht alle tautozonal, weil das in Abschnitt 8 beschriebene Zonenselektionsverfahren nicht angewendet wurde.

Konfiguration dann schon aus 18 Strahlen, von denen 15 (5 Büschel) im Pol vereinigt liegen.

Es zeigt sich also, daß gerade die Entartungseigenschaften des Normalenbüschels (Diagramm) die leichte Übersicht über die 3 oder 5 Büschel wesentlich erleichtern, wie Fig. 39 beweist. Man kann sich unschwer diskrete Kristallelemente bzw. Strahlenbüschel in den betrachteten Schnittpunkten des entarteten Büschels (Diagramms) vorstellen, die einander parallel orientiert sind und an jedem Schnittpunkte der Normalen nur die durch die Schnittgeraden dargestellten Strukturflächen erkennbar hervortreten lassen. Auch für die Eintragung der reflektierten Strahlen ist im weiten Umkreis um den Pol Platz genug, wie Fig. 10 (l. c. 1) zeigt.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Einführung einer Wellenlänge dem Problem keine physikalische bzw. dynamische Note gibt, weil sie auch in der geometrischen Ableitung der Braggschen Gleichung und ebenso in der ersten Form der Laueschen Gleichungen nur als Länge behandelt wird, nicht einmal als Kugelgebilde mit verdrillter Raumstruktur. Die Zulässigkeit der statischen Behandlung bedeutet, daß die Fortpflanzungsrichtung der Strahlen (hin oder zurück) keinen Einfluß auf die Geometrie der Strahlenbüschel hat. Wenn das beweisbar ist, besteht keine Bindung an wellenkinematische Bilder, sondern jede Transformation, die zum experimentell genau kontrollierbaren Ziele führt, ist ohne Rücksicht auf ihre Übereinstimmung mit den gebräuchlichen Vorstellungen zulässig. Von dieser Abstraktion wurde hier Gebrauch gemacht.

Inhaltsangabe

Es wird erstmalig eine Systematik der Raumgitterinterferenzverfahren für Kristallstrukturanalyse nach erzeugungsgeometrischen Grundsätzen aufgestellt, in der den „statisch-projektiven" Verfahren (Festkristallmethoden) der ihren großen Vorzügen zukommende Platz angewiesen wird. Ihre Vorteile werden im Hinblick auf die Behandlung in den Lehrbüchern als praktisch unbekannt vorausgesetzt. Daher mußte die Darstellung von Grund aus und mit großem Aufwand von Diagrammen erfolgen, wie sie bisher noch nicht bekannt geworden sind. Das Ergebnis ist in einer systematischen Tabelle zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten enthalten die Abschnittsüberschriften. Ganz besonders wird die Ungenauigkeit der Schichtlinienprojektion einerseits und die den höchsten physikalischen Ansprüchen genügende Aufnahme- und Vermessungssicherheit der aus statischen Inzidenzen (Linienschnittpunkten) gebildeten Diagramme andererseits behandelt. Die Anwendbarkeit des Langlinienaufnahmeverfahrens (Weitwinkeldiagramme) auf Kleinstkristalle in Metallfolien und Blechen wird an Aluminiumaufnahmen gezeigt.

Außer der eingehenden Inhaltsangabe zum ersten Teil der Abhandlung in Band 41 (l. c. 1) über die Verschiedenheit des reziproken Punktgitters und des reziproken Liniengitters werden noch Büscheldarstellungen des Gitters und eine neue Konstruktion von Doppelreflexlagen nachgetragen.

Nachwort I vom Juli 1941

In seinem soeben erschienenen Buche „Röntgenstrahlinterferenzen" hebt Herr v. Laue den heuristischen Wert der im Vorstehenden nach den verschiedensten Richtungen behandelten Seemann-Kegel und ihre 1917—1919 (l. c. 2 und 3) vom Verf. entwickelte Kristallgeometrie dadurch hervor, daß er den Vorschlag macht, sie in Anerkennung des oben in Abschn. 5 ebenfalls behandelten Kossel-Effektes Kossel-Kegel zu nennen mit der Begründung: „... weil diese Kegel im Kossel-Effekt sichtbar in Erscheinung treten und dabei große Bedeutung erlangen".

Dieses große Lob darf noch durch das folgende ergänzt werden. Als Herr v. Laue im Weltkriege von Frankfurt nach Würzburg übersiedelte und ihm dort im Physikalischen Institut (W. Wien) vom Verfasser der Inhalt und das gesamte Material der beiden Arbeiten l. c. 2 und 3 fertig vorgelegt wurde, gefielen ihm die mit vielen Kegelfiguren, darunter der obigen Fig. 1 und 16 beschriebenen Kegel und ihre Schnittfiguren auf den Diagrammen so gut, daß er den Wunsch äußerte, sie gelegentlich eines Vortrags im Physikalischen Verein in Frankfurt a. M. einem größeren Publikum mit vorzuführen und daneben vom Verfasser die Kegeldiagramme auf dem Leuchtschirm an der Röntgenröhre zeigen zu lassen, wie es in Würzburg wiederholt geschehen war. Diese Leuchtschirmbilder waren dadurch besonders eindrucksvoll, daß man durch Drehung des Kristalls samt Leuchtschirm um zwei Achsen die Linien- und Bremsspektren über das ganze Gesichtsfeld wandern lassen konnte, etwa so, wie es später (l. c. 5, 1930, Fig. 19 und 20) in Teilbildern wiedergegeben ist.

Wenn die in Frankfurt vorbereitete Vorführung auch schließlich wegen der zu schwachen elektrischen Anlagen im dortigen Physikalischen Institut aufgegeben werden mußte und die Photogramme in den Veröffentlichungen l. c. 2 und 3 von 1917—19 nicht den lebendigen Eindruck machen können wie das Aufleuchten der Kegelschnittlinien in ihrer ganzen Länge, so ist nunmehr zu hoffen, daß sie heute nach 25 Jahren zu ihrem Recht kommen.

Nachwort II vom August 1942

Der Raman-Nilakantan-Effekt

Ende 1941 erschien in „Proc. Roy. Soc. (A)" eine Reihe von Arbeiten[23]) aus dem R. Institution über die schon von W. Friedrich im Jahre 1913[24]) beobachtete Streuerscheinung auf seinen Diagrammen, nachdem Raman und Nilakantan in „Nature" 1940[25]) sich mit ihr näher befaßt und eine auf thermodynamischer Grundlage beruhende Deutung vorgeschlagen hatten. Die Diskussion der englischen Forscher über diesen recht verschwommenen Effekt ist im Rahmen der vorliegenden geometrisch-optischen Betrachtungen insofern lehrreich, als sie ein Analogon zu der verschiedenen Betrachtungsweise des Kossel-Effektes darstellt.

Das Wesen des offenbar aus mehreren Einzelerscheinungen zusammengesetzten Effektes ist am besten dadurch gekennzeichnet, daß er bei wirklich sauberen Versuchsbedingungen und einwandfreien Kristallen, wie die obigen Aufnahmen zeigen, auch bei starker Überexposition der primären Diagrammflecke nicht auftritt. Es muß eine besondere Wahl der Mittel getroffen werden, um ihn hervorzurufen. Am leichtesten gelingt die Erzielung des wichtigsten Teileffektes durch künstliche Hinzufügung eines diffus streuenden (amorphen) Körpers zum Einkristall, z. B. ein umhüllendes Glasröhrchen oder eine anliegende Kunstharzplatte (Trolitul), die vom Primärstrahlbündel zuerst getroffen wird, bei fester Lage des Kristalls gegenüber dem Film (monochromatische Festkristallmethode). Die Wirkung des Hilfsstreukörpers ist dann die, daß das linienförmige oder flach fächerförmige Primärstrahlbündel sich teilweise in ein räumliches Büschel von genügender Divergenz aufspaltet, das seinerseits, wie oben ausführlich behandelt, ein aus kurzen Seemann-Kegelschnitten bestehendes Liniendiagramm erzeugt, z. B. wie Fig. 32, dessen Konfiguration ein reziprokes Gewebebild des Kristallgitters darstellt, wenn die Streubüschel weit genug geöffnet und intensiv genug sind. Da diese sekundären Liniendiagramme immer lichtschwach im Vergleich zum Hauptdiagramm sind, erscheinen sie als blasses Überlagerungsbild, das außerdem infolge von Wellenlängenänderung auch noch unscharf auftreten kann. Die englischen Forscher nennen die Flecke des Hauptdiagramms „Laue-spots" und „Bragg-spots" und meinen damit offenbar „polychromatische" bzw. „monochromatische Flecksysteme".

Ein anderes Mittel zur Erzeugung der Nebenerscheinung ist die Wahl eines Kristalls, der selbst genügend stark diffus streut oder durch die Bestrahlung selbst dahin gebracht wird z. B. Zucker[26]). Diese Selbsterzeugung der erforderlichen räumlich divergenten Strahlenbüschel entspricht dem Mechanismus des Kossel-Effekts, bei dem die Aufgabe des Selbststreuens durch die Fluoreszenz der Atome unter der Wirkung der primären Kathoden- oder Röntgenstrahlen erfüllt wird. Der Unterschied beider Divergenzeffekte besteht in der Hauptsache darin, daß die Fluoreszenzstrahlung fast gleichförmig nach allen Seiten emittiert wird, so daß sich Scharen von Seemann-Kegeln ausbilden können, statt wie bei dem Friedrich-Raman-Effekt nur einzelne schmale Seitenstücke solcher Kegel. Außerdem ist bei dem Streueffekt auch mit Wellenlängenänderung zu rechnen.

Es handelt sich demnach um eine Erscheinung mit mehr Komponenten, als der Kossel-Effekt sie aufweist, und gerade diese Verwicklung scheint es zu sein, die so viele englische Forscher zur Meinungsäußerung und zur Nachprüfung veranlaßt hat.

Es ist das Verdienst Sir William Braggs, gezeigt zu haben[23]), daß diese Kurvenkonfigurationen die Schnitte von Seemann-Kegeln sind und daß daher kein zwingender Grund besteht, ihr Erscheinen ausschließlich durch verwickelte thermische (optische oder akustische) Schwingungen der Kristallatome zu erklären. Um die Quelle dieser Erkenntnis dem Bewanderten unmittelbar aufzuweisen, hat er sich in einer Ergänzungsmitteilung[23]) mit der Begründung: "It is convenient to begin from first principles in this case" dann auch der bekannten Darstellung dieser Kegel bedient, die für sich selbst spricht. Die Figuren zeigen die indirekte Kugelprojektion der Kegel. Auch die 1940 vom Verfasser[27]) behandelten reziproken Zerfallfigürchen wurden den englischen Lesern bei dieser Gelegenheit erläutert.

Ein heuristischer Erfolg der englischen Kontroverse ist daher nicht zu verkennen. Unklarheit kann nur noch durch

23) K. Lonsdale und H. Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **179**, 9–50, 1941. Dort die vollständige Literaturangabe. Anschließend, S. 51–101, die zugehörigen Abhandlungen von Sir William H. Bragg und Sir Laurence W. Bragg, C. G. Darvin, G. I. Finch, M. Born und K. Sarginson. Knappe Referate in den Physikalischen Berichten **23**, 431–433, 1942. Ferner: Lonsdale und Smith, Phys. Rev. (2) **60**, 617–618, 1941.

24) W. Friedrich, Physik. Zeitschr. **14**, 1082, 1913.

25) C. V. Raman und P. Nilakantan, Nature **145**, 667, 860, 1940; **146**, 523, 686, 1940; **147**, 118, 1941; Proc. Ind. Acad. Sc. **11**, 379, 389, 398, 1940; **12**, 141, 1941.

26) H. Seemann und K. F. Schotzky, Naturwiss. **19**, 401–402 und 881, 1931.

27) H. Seemann, Physik. Zeitschr. **41**, 365 bis 380, 1940.

die Beibehaltung der willkürlichen Nomenklatur entstehen. So wäre es z. B. nicht gut möglich, auch die bei dem englischen Streueffekt auftretenden Seemann-Kegel Kossel-Kegel zu nennen, da der Friedrich-Raman-Nilakantan-Effekt nicht von Kossel aufgefunden oder bearbeitet worden ist. Alle dahin zielenden Bestrebungen stoßen auf die Schwierigkeit, den Nachweis führen zu müssen, daß es vor 25 Jahren bei der Entdeckung der Seemann-Kegel eine selbstverständliche Maßnahme gewesen sei, sie als klare Einzelerscheinung mit Hilfe räumlich konvergenter Primärstrahlenbüscheln zu erzeugen. Dies zu einer Zeit, in der alle anderen Forscher danach trachteten, das Punktgitter des Kristalls als Punktsystem nach Art der Laue-Friedrichschen Diagramme abzubilden, die Entstehung der Seemann-Kegelschnitte also zu unterdrücken, meist in dem Glauben, es seien Spaltbilder. Die bekannten De-Broglie-Diagramme dieser Zeit sind in der Tat aus parallelen Spaltbildern und nicht aus Seemann-Kegelschnittsegmenten aller Richtungen zusammengesetzt[28]).

Verfasser glaubt, nach den obigen ausführlichen Darstellungen die Wahl der Terminologie dem Leser überlassen zu können.

28) Die beste Darstellung derartiger Spaltbilddiagramme, noch besonders hervorgehoben durch schematische Zeichnungen, findet sich in Schiebolds „Drehkristallmethode" (Bd. 11 der „Fortschritte der Mineralogie", S. 113–864, Fig. 24–26), im Vergleich mit dem Seemann-Kurzliniendiagramm Fig. 14 l. c. mit seinen Spektrallinien aller Richtungen.

Freiburg i. Br., Forschungslaboratorium des Verfassers.

(Eingegangen 4. März 1941; endgültige Fassung 3. März 1943)

Über den Anregungsmechanismus im H_2O-Molekül auf Grund der Befunde an seinem Emissionsspektrum im Sichtbaren

Von H. Schüler und A. Woeldike

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem

Zusammenfassung:

Es wird ein im Sichtbaren liegendes Emissionsspektrum des Wassers beschrieben, das durch Elektronenstoß in der Glimmentladung angeregt wird. Weiter wird gezeigt, daß dieses Spektrum einem Übergang zwischen angeregten Molekülzuständen zuzuordnen ist. Während aber der entsprechende Übergang nach dem Befund der Absorption ein kontinuierliches Spektrum sein müßte, wird hier ein Spektrum mit scharfen Banden und ziemlich großer und einfacher Rotationsstruktur gefunden. Im Hinblick auf das nach der Absorption zu erwartende Spektrum liegen die Emissionsbanden in einem Spektralbereich kleinerer Energie. Eine einheitliche Deutung für die Befunde der Emission und Absorption wird dadurch gegeben, daß zwischen einer Anregung der bindungsfreien Elektronen (einsame Elektronenpaare) und einer Anregung der Bindungselektronen des Sauerstoffatoms im Wassermolekül unterschieden wird. Und zwar folgt aus der Diskussion der Befunde, daß die bindungsfreien Elektronen vom Licht und die Bindungselektronen nur vom Elektronenstoß angeregt werden. Um in Übereinstimmung zu kommen mit den Resultaten, die man bei der Ionisierung von Wassermolekülen durch Elektronenstoß erhalten hat, muß angenommen werden, daß bei bestimmten Anregungsenergien im Molekül eines der bindungsfreien Elektronen die Stelle eines Bindungselektrons – im Normalzustand – annehmen kann, wenn dieses selbst sich im angeregten Zustand befindet.

In einer Reihe von Arbeiten (1–5) haben die Verfasser gezeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe der von ihnen entwickelten Glimmentladungsröhre organische Moleküle durch Elektronenstoß so anzuregen, daß die den organischen Molekülen spezifischen Emissionsspektren beobachtet werden können. Gleichzeitig konnte dabei auch ein natürlicher Zerfall bei bestimmten organischen Molekülen im angeregten Zustand – als Primärprozeß – festgestellt werden. Bei Fortführung der Versuche zeigte sich nun, daß die für die organischen Moleküle angestellten Überlegungen und die daraufhin entwickelte Methodik auch in vollem Umfang auf mehratomige anorganische Moleküle angewandt werden können[1]). Als erste anorganische Substanz haben wir mit unserer Methode H_2O eingehender untersucht und dabei festgestellt, daß selbst bei einer so oft und vielseitig untersuchten Substanz wie dem Wasser mit diesem Verfahren noch neue Ergebnisse erzielt werden können. Wir finden nämlich bei Entladungen in Wasserdampf ein Emissionsspektrum

1) Auch hier kommen nur mehratomige Moleküle in Betracht, weil die Emissionsspektren der zweiatomigen Moleküle (CO, CH, OH, C_2, CN, N_2, O_2 usw.) ja weitgehendst bekannt sind; denn ihre Beobachtung macht keine Schwierigkeiten, weil sie als letzte stabile molekulare Abbauprodukte in gewöhnlichen Glimmentladungen immer auftreten.

In der Gegend von $\lambda = 5500$ bis $\lambda = 4200$ ÅE, das unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist. Das Spektrum ist in Fig. 1 (s. Tafel XXVI) wiedergegeben. Es handelt sich um 6 einfache, nach rot abschattierte Banden mit ziemlich großer Rotationsstruktur. Beobachtet werden nur P- und R-Zweige. In Tabelle I sind die Meßresultate zusammengestellt, und zwar ist aus der P-Folge die Lage von P_0 extrapoliert, außerdem sind die Kanten angegeben. Die zwischen den P-Linien liegenden zurücklaufenden schwachen R-Linien sind nicht ausgemessen worden, weil die Dispersion unseres Spektrums dafür noch etwas zu klein ist.

Tabelle I

Bande 1
$\lambda_0 = 5483{,}4$ ÅE

	λ ÅE	ν cm⁻¹	Δν
Kante	5480,2	18243	
P_0	5483,4	18232	
P_1	5488,4	18215	17
P_2	5496,0	18190	25
P_3	5505,0	18160	30
P_4	5516,0	18124	36
P_5	5528,0	18085	39

Bande 2
$\lambda_0 = 5128{,}3$ ÅE

	λ ÅE	ν cm⁻¹	Δν
Kante	5125,6	19505	
P_0	5128,3	19494	
P_1	5132,5	19478	16
P_2	5139,5	19452	26
P_3	5149,5	19414	38
P_4	5162,6	19365	49
P_5	5178,0	19307	58
P_6	5196,0	19240	67
P_7	5217,5	19161	79

Bande 3
$\lambda_0 = 4732{,}9$ ÅE

	λ ÅE	ν cm⁻¹	Δν
Kante	4730,6	21133	
P_0	4732,9	21123	
P_1	4737,7	21101	22
P_2	4745,7	21066	35
P_3	4756,3	21019	47
P_4	4770,2	20958	61
P_5	4786,4	20887	71
P_6	4806,3	20800	87
P_7	4828,3	20706	94

Bande 4
$\lambda_0 = 4589{,}7$ ÅE

	λ ÅE	ν cm⁻¹	Δν
Kante	4587,3	21793	
P_0	4589,7	21782	
P_1	4593,8	21762	20
P_2	4601,4	21727	35
P_3	4612,0	21677	50
P_4	4626,0	21611	66
P_5	4643,5	21530	81
P_6	4662,8	21440	90

Bande 5
$\lambda_0 = 4338{,}9$ ÅE

	λ ÅE	ν cm⁻¹	Δν
Kante	4336,6	23052	
P_0	4338,9	23041	
P_1	4343,6	23015	26
P_2	4351,0	22977	38
P_3	4361,4	22922	55
P_4	4374,2	22855	67
P_5	4390,8	22769	86

Bande 6
$\lambda_0 = 4218{,}0$ ÅE

	λ ÅE	ν cm⁻¹	Δν
Kante	4216,4	23710	
P_0	4218,0	23701	
P_1	4222,5	23676	25
P_2	4229,8	23635	41
P_3	4240,4	23576	59
P_4	4253,8	23502	74
P_5	4270,2	23412	90

Die Isolierung dieses Spektrums wurde dadurch möglich, daß wir zu Stromstärken von 3–5 mA heruntergingen. Bei größeren Stromstärken tritt nämlich in der Glimmentladung mit Wasserdampf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs hervor, das dann offensichtlich als sekundäres Zerfallsspektrum in der Glimmentladung entsteht und das hier beobachtete Spektrum zudeckt. Auch in Fig. 1 sind noch die letzten Reste dieses Viellinienspektrums zu erkennen, die aber auch noch unterdrückt werden können. Auch bei den kleinsten Stromstärken haben wir außer unserem sichtbaren Spektrum noch das bekannte ultraviolette OH-Spektrum mit allen seinen Schwingungszuständen beobachtet. Seine Intensität ist selbst bei diesen kleinen Stromstärken noch so groß, daß wir auf Grund der vorliegenden Versuchsbedingungen annehmen müssen, daß das OH-Spektrum im „Primärprozeß", d. h. durch einen natürlichen Zerfall aus einem der angeregten Zustände des H_2O-Moleküls heraus, entsteht.

Aus den scharfen Linien unseres neuen Spektrums müssen wir schließen, daß die Potentialkurven seines Anfangs- und Endzustandes in unserem Beobachtungsbereich nicht von irgendwelchen Abstoßungskurven geschnitten werden. Die Einordnung der Banden in ein Termschema ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das $\Delta\nu = 1262$ cm^{-1} zwischen Bande 1 und 2 und $\Delta\nu = 1259$ cm^{-1} zwischen Bande 4 und 5 zeigen, daß einerseits eine Schwingung $\bar{\nu} = 1260$ cm^{-1} und andererseits der Differenz 1–4 bzw. 2–5 entsprechend eine Schwingung mit $\bar{\nu} = 3548$ cm^{-1} existiert. Die Zuordnung der ν zum oberen bzw. unteren Elektronenzustand wird festgelegt durch die beobachtete Intensität der Banden. Visuell und auch

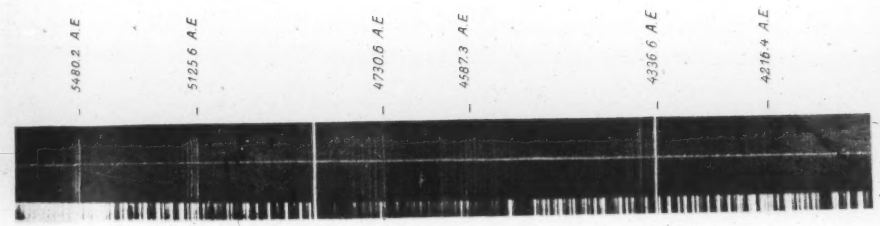


Fig. 1. Emissionsspektrum des Wasserdampfes im Sichtbaren (erzeugt durch Elektronenstoß in der Glimmentladung). Vergleichsspektrum: *Fe*.

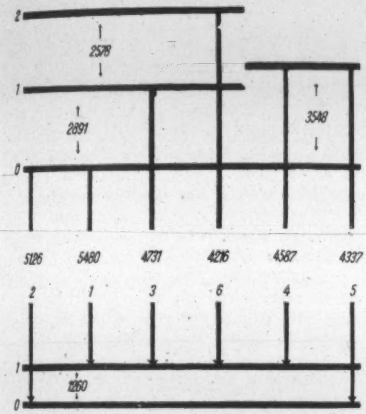


Fig. 2. Termschema des Wasserspektrums im Sichtbaren.

unter Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit unserer Isopan-F-Platte ist Bande 2 – $\lambda = 5128$ ÅE – die stärkste Bande. Wir sind daher berechtigt, in Übereinstimmung mit den sonstigen spektroskopischen Erfahrungen diese Bande 2 als 0–0-Bande anzusetzen. Daraus ergibt sich zwangsweise für den unteren Zustand $\nu = 1260\ cm^{-1}$ und für den oberen Zustand $\nu = 3548\ cm^{-1}$. Der Anschluß der Banden 3 und 6 an die bereits festgelegten Banden ist gegeben durch die Differenzenfolge 1–3 und 3–6. Dies führt zu einer neuen Schwingung $\nu = 2891\ cm^{-1}$ im oberen Elektronenzustand; die daran anschließende Differenz $\nu = 2578\ cm^{-1}$ ist dann der hierzu gehörende 2. Schwingungszustand.

Die Frage, welchem Molekül nun unser Spektrum zuzuordnen ist, dürfte sich wegen der Einfachheit der Verhältnisse beantworten lassen. Ernstlich in Betracht zu ziehen als Träger des Spektrums sind nur H_2O, OH und vielleicht H_2. Da wir aber, welches Termschema wir auch ansetzen mögen, aus den ν unseres Spektrums mindestens für einen Termzustand immer zwei unabhängige Schwingungen fordern müssen, so kann es sich nicht um das Spektrum eines zweiatomigen Moleküls handeln. An und für sich dürften durch dieses Argument OH[2]) und H_2 als Träger unseres Spektrums ausscheiden. Aber es läßt sich noch weiter sagen, daß im Hinblick auf H_2 die Versuche mit reinem Wasserstoff unter den gleichen Entladungsbedingungen wie beim Wasser nichts von unserem Spektrum gezeigt haben (es waren nur die bekannten Banden des Viellinienspektrums zu beobachten). Da schließlich eine Assoziation des H_2O in der Dampfphase bei höchstens 1 mm Hg-Druck nicht in Frage kommt, so sind wir berechtigt, als Träger unseres Spektrums das H_2O-Molekül anzunehmen. Für die Einordnung des Spektrums in das durch die Absorptionsspektren bekannte Niveauschema ist zu beachten, daß es sich bei unserem Spektrum nur um einen Übergang zwischen angeregten Elektronenzuständen des H_2O-Moleküls handeln kann; denn bereits der erste, energetisch kleinste Absorptionsübergang liegt im Schumanngebiet. Zur Entscheidung, zwischen welchen Elektronentermen unser Übergang stattfindet, sind in Fig. 3 auf einem Energiemaßstab (cm^{-1}) alle bisherigen spektroskopischen

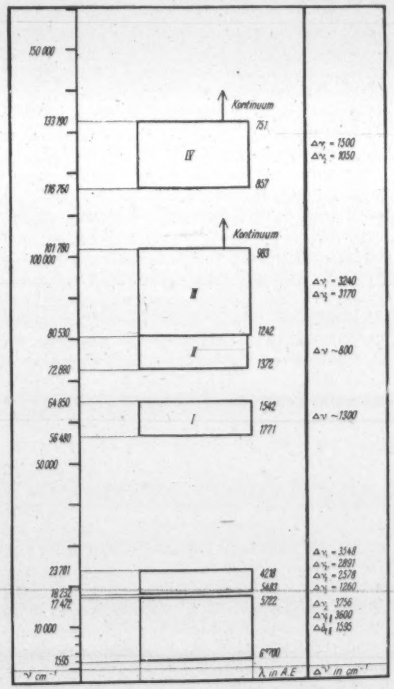


Fig. 3. Schematische Darstellung der beim Wasserdampf beobachteten Spektren. Ordinate: links ν in cm^{-1}, rechts λ in ÅE.

2) Im Gebiet von $\lambda = 3900$–4100 ÅE erscheint auf unseren Aufnahmen eine schwache Bande, die das Aussehen einer OH-Bande hat und wahrscheinlich dem bisher noch nicht beschriebenen Übergang $v' = 0$, $v'' = 2$ des Elektronenübergangs $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ zuzuordnen ist.

Beobachtungen am Wasser aufgetragen. Die im Ultraroten beginnenden und bis $\lambda = 5722$ ÅE beobachteten Absorptionsbanden des Wasserdampfes (6–8) stellen Rotationsschwingungsbanden des Grundzustandes dar. Nach der exakten Analyse von Mecke (6) gibt es drei Grundschwingungen: $\nu_\perp = 3756\ cm^{-1}$, $\nu_t \parallel = 3600\ cm^{-1}$ und $\delta_t \parallel = 1595\ cm^{-1}$. Das erste Absorptionsgebiet (9 und 10) reicht von $\nu = 56480\,cm^{-1}$ ($\lambda \sim 1770$ÅE) bis $\nu = 64850\ cm^{-1}$ ($\lambda \sim 1542$ ÅE). Hier beobachtet man eine kontinuierliche Absorption, und bei Drucken in der Größenordnung von einigen mm *Hg* treten in dem Gebiet dieser kontinuierlichen Absorption sehr schwache und außerordentlich breite, dabei verwaschene Banden auf. Diese schwachen Banden lassen sich grob in eine Serie einordnen mit der konstanten Differenz $\nu = 1300\ cm^{-1}$ (10). Das zweite Absorptionsgebiet liegt zwischen $\nu = 72880\,cm^{-1}$ ($\lambda \sim 1372$ÅE) und $\nu = 80470\,cm^{-1}$ ($\lambda \sim 1243$ ÅE). Es besteht ebenfalls aus einem Kontinuum, dem breite prädissoziierte Banden überlagert sind. Aus den Differenzen innerhalb dieser Bandenfolge läßt sich eine Schwingung – ebenfalls in recht grober Annäherung – von $\nu = 800\ cm^{-1}$ nachweisen (10). Unmittelbar an dieses Gebiet anschließend wird von $\nu = 80600\,cm^{-1}$ ($\lambda \sim 1240$ ÅE) bis $\nu = 101780\ cm^{-1}$ ($\lambda \sim 982$ÅE) ein drittes Absorptionsgebiet mit ausgeprägten starken Banden festgestellt (11). Das ist das erste Gebiet mit regulären Banden, die nicht von kontinuierlichem Grund überlagert sind. Hier werden von Price, der das Spektrum mit großer Dispersion aufgenommen hat, zwei Schwingungen mit $\nu_2 = 3170\ cm^{-1}$ und $\nu_1 = 3240\ cm^{-1}$ angegeben. In diesem Gebiet werden auch Rydbergserien gefunden, die zu einem Ionisierungspotential des Wassers von 12,56 eV führen. Bemerkenswert ist, daß Price in seiner Arbeit vom Absorptionsgebiet II nichts erwähnt und auch auf dem in seiner Arbeit reproduzierten Spektrum nichts zu erkennen ist. Offensichtlich muß das Absorptionsgebiet II gegenüber dem Absorptionsgebiet III von wesentlich geringerer Intensität sein.

Das an der Ionisationsgrenze des Gebietes III anschließende Grenzkontinuum ist von Henning (12) angegeben worden, der noch ein viertes Absorptionsgebiet von $\nu = 116760\ cm^{-1}$ ($\lambda \sim 857$ ÅE) bis $\nu = 133190\ cm^{-1}$ ($\lambda \sim 751$ ÅE) erwähnt. Dort liegen Banden, die breit und verwaschen sind. Aus ihnen bestimmt er zwei Schwingungen $\nu_2 = 1050\,cm^{-1}$ und $\nu_1 = 1500\,cm^{-1}$, daran schließt sich nach violett ein Kontinuum an.

Das sind die bisher vorliegenden Befunde am Wasserdampf, die einen Aufschluß über die Energiezustände im Wassermolekül geben können. Für die Einordnung unseres Spektrums kämen eigentlich nur die Endzustände der Absorption III und IV in Frage, weil nur sie Banden ohne kontinuierlichen Untergrund enthalten; denn das Aussehen unseres Spektrums verlangt zwei scharfe Energiezustände ohne Störung durch abstoßende Terme. Der Übergang von Gebiet IV nach III würde ein Emissionsspektrum in der Gegend von λ: 2700, 2800 ÅE erwarten lassen. Dieses Spektrum kann aber mit dem unserigen nicht identisch sein. Damit ist es auf Grund des bisher Gesagten ausgeschlossen, unser Spektrum mit den Befunden der Absorption unmittelbar in Einklang zu bringen. Wenn man nun zunächst unberücksichtigt läßt, daß die beobachteten Energiezustände des Wasserdampfes ungestört oder durch Abstoßungskurven gestört sind, so wäre rein energetisch unser Spektrum als Übergang II–I oder III–I zu erklären. Der erste Übergang würde in der Gegend $\nu = 16400\ cm^{-1}$, der zweite in der Gegend $\nu = 24120\ cm^{-1}$ liegen, während der von uns beobachtete Übergang die Frequenz $\nu = 19494\,cm^{-1}$ besitzt, also der ungefähren Lage nach könnte man schon an einen Übergang zwischen den niedrigsten angeregten Elektronenzuständen denken; aber spektroskopisch müssen nun auch die exakte Lage und die in Emission und Absorption gemessenen ν innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen.

Die früher (4, 5) von uns festgestellte unterschiedliche Wirkung von Licht und Elektronenstoß bei der Anregung organischer Moleküle gibt auch für unseren Fall hier eine Möglichkeit, den Ursprung unseres Emissionsspektrums zu deuten und eine einheitliche Darstellung der Beobachtungen am Emissions- und Absorptionsspektrum zu geben. In Analogie zu früheren Deutungen am Chinon und am Formaldehyd (4) wollen wir beim Wassermolekül folgenden Anregungsmechanismus zugrunde legen: Von den sechs *O*-Elektronen in der *L*-Schale sind zwei Elektronen die Träger der einfachen Bindung zu den *H*-Atomen, die übrigen vier – zu je zwei „einsamen" Elektronenpaaren zusammengefaßt – sind nicht unmittelbar am Bindungsmechanismus beteiligt. Die unterschiedliche Anregung zwischen Licht und Elektronenstoß besteht nun darin, daß das Licht eins von diesen vier bindungsfreien Elektronen anregt (Lichtanregung), während beim Elektronenstoß eins von den beiden Bindungselektronen des Sauerstoffes in einen angeregten Elektronenzustand gehoben wird (Elektronenstoßanregung), ohne daß das Molekül zerfällt. Diese beiden Anregungsmöglichkeiten im Wassermolekül werden – wie es die Befunde am Chinon und Formaldehyd zeigen –

energetisch nicht identisch sein. Es ist damit prinzipiell die Möglichkeit gegeben, daß angeregte Terme, die bei Lichtanregung durch Abstoßungsterme gestört sind und dadurch Anlaß zu schwachen diffusen Banden auf starkem kontinuierlichen Grund geben, bei der Anregung durch Elektronenstoß energetisch so verlagert werden, daß diese Terme nicht mehr in den Bereich der Abstoßungskurven fallen. Ein solcher Fall würde dann bei unserem Emissionsspektrum vorliegen. Der Anregungszustand I beim Elektronenstoß ist aus dem Abstoßungsbereich herausgerückt. Es können jetzt scharfe, definierte Banden im Spektrum auftreten, vorausgesetzt, daß auch der andere Elektronenzustand nicht durch eine Abstoßungskurve gestört ist.

Betrachtet man nun im Hinblick auf diese beiden Anregungsmöglichkeiten die jeweilig beobachteten ν, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Lichtanregung weist eine durch die Diffusität der Banden nur sehr angenähert zu bestimmende Schwingung $\nu = 1300\ cm^{-1}$ auf; aus der Elektronenstoßanregung erhalten wir ein $\nu = 1260\ cm^{-1}$. Diese Schwingung entspricht offensichtlich dem $\delta_t \| = 1595$ von Mecke im Grundzustand.

Während im Grundzustand die beiden anderen Schwingungen $\nu_\perp = 3756\ cm^{-1}$ und $\nu_t \| = 3600\ cm^{-1}$ sind, betragen die Schwingungen im angeregten Zustand nach den Beobachtungen von Price bei Lichtanregung (s. Anregungsstufe III) 3240 bzw. 3170 cm^{-1}. In unserem Fall erhalten wir die Werte 3548 bzw. 2891 cm^{-1} [3]). Der Grund dafür, daß bei Elektronenstoßanregung ein höherer $\nu_\perp$-Wert herauskommt als bei Lichtanregung (3548 gegen 3240), läßt sich aus dem Anregungsmechanismus plausibel machen. Die Entfernung des O-Elektrons aus der OH-Bindung in einen angeregten Zustand bringt eine Lockerung des H-Atoms in dieser Bindung mit sich; es ist dann zu erwarten, daß die $\nu_\perp$-Schwingung für die andere OH-Bindung sich der einfachen OH-Schwingung im Grundzustand nähert, die bekanntlich (13) $\nu = 3570\ cm^{-1}$ beträgt. Wir sehen, daß trotzdem unsere Banden hinsichtlich ihrer Schärfe nicht einem Übergang III nach I (Fig. 3) nach den Befunden der Absorption zu entsprechen scheinen, doch gewisse Ähnlichkeiten bezüglich der beobachteten Schwingungen vorhanden sind.

3) Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Summe dieser beiden Schwingungen in der Absorption $\nu = 6410\ cm^{-1}$ beträgt, während die entsprechende Summe in unserem Spektrum $\nu = 6439\ cm^{-1}$ ist, d. h. obwohl die Schwingungen im einzelnen in Emission und Absorption sich ziemlich voneinander unterscheiden, ist die Summe praktisch konstant geblieben.

Unsere Deutung dieser Banden schließt die Möglichkeit ein, daß bereits bei einer einfachen Bindung ein Bindungselektron in einen angeregten Zustand übergehen kann, ohne daß das Molekül zerfällt. Es ist anzunehmen, daß auch bei einer solchen Anregung die Elektronen in bezug auf ihren Spin antiparallel eingestellt sein werden, so daß es sich in unserem Fall um einen Singulett-Singulett-Übergang handeln würde. Die Entscheidung darüber, wie weit sich die angeregten Terme bei der Elektronenstoßanregung gegenüber den Termen bei der Lichtanregung verschieben, wird eine Aufnahme des Emissionsspektrums des Wasserdampfes im Schumanngebiet geben [4]).

Um unsere Befunde über den Anregungsmechanismus im Wassermolekül mit den Befunden des Elektronenstoßprozesses — untersucht mit Hilfe des Massenspektrographen — in Einklang zu bringen, ergibt sich zusätzlich folgendes: Bei 12,56 e-Volt und 16,0 e-Volt treten im Massenspektrographen H_2O^+-Ionen auf (14). Nun soll aber nach unserem Anregungsmechanismus erwartet werden, daß beim Elektronenstoßprozeß bei der Ionisierung OH^+ und H entstehen, denn, wenn das O-Elektron aus der einfachen OH-Bindung so stark angeregt wird, daß es das H_2O-Molekül verläßt, dann wird sich zuerst das H-Atom aus dieser OH-Bindung als neutrales Atom lösen, und es bleibt ein HO^+-Ion als zweites Bruchstück des Moleküls übrig, das tritt ein bei 18,9 eV. Wenn nun bereits bei 12,56 und 16,0 eV H_2O-Ionen beobachtet werden, dann muß bei diesen Energien in unserem Anregungsmechanismus insofern eine Änderung vor sich gehen, als ein nichtbindendes Elektron von den einsamen Elektronenpaaren des O-Atoms wieder eine OH-Bindung im Grundzustand herstellt. Bei 12,56 bzw. 16,0 e-Volt kann dann das anfangs angeregte Bindungselektron den Molekülverband verlassen, ohne daß das Molekül selbst zerfällt. Es entsteht so ein H_2O^+-Ion. Solch ein Vorgang muß angenommen werden, weil ja nach dem oben Gesagten durch Elektronenstoß die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms selbst nicht angeregt werden können.

Zum Schluß sei noch die Frage diskutiert, ob der Träger des beobachteten Spektrums gar nicht das neutrale H_2O-, sondern das H_2O^+-Molekül ist. Leider ist spektroskopisch über das H_2O^+-Molekül nichts bekannt. Aber es ist nach allen Erfahrungen unwahrscheinlich, daß in der positiven Säule unter solch schwachen Anregungsbedingungen ein Funkenspektrum auftreten sollte. Wenn es nun wirklich H_2O^+ sein sollte, müßte man erwarten, daß die möglichen

4) Zur Zeit ist uns die Durchführung solcher Untersuchungen nicht möglich.

Übergänge im neutralen Wassermolekül entsprechend stärker im Spektrum auftreten; der Übergang von Gebiet III nach I müßte dann als ein stärkeres Kontinuum in der Gegend von $\lambda \sim 4100$ ÅE erscheinen, was aber auf unseren Aufnahmen nicht zu beobachten ist.

Die Deutung des hier beschriebenen neuen Wasserspektrums im Sichtbaren führt also zu einer Unterscheidung zwischen nichtbindenden Elektronen und Bindungselektronen des Sauerstoffatoms im Molekül; ein unterschiedliches Verhalten, das wir auch bei unseren Befunden am Chinon und Formaldehyd fordern mußten (4). In allen diesen Fällen reagiert das eingestrahlte Licht auf die bindungsfreien Elektronen (einsame Elektronenpaare), während bei der Anregung durch Elektronenstoß die *O*-Elektronen der Doppelbindung bzw. Einfachbindung angeregt werden. Wir haben also die Berechtigung, im Rahmen des Gesamtkraftfeldes eines Moleküls von einer Lokalisierung der Anregungsenergien zu sprechen. Das weitere Studium von komplizierteren Molekülen mit mehreren Anregungszentren wird Aufschluß geben über eine allgemeine Darstellung des hier formulierten Anregungsmechanismus.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Apparaten und Geldmitteln gedankt.

Die Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der IG.Farbenindustrie, Ludwigshafen, durchgeführt.

Literaturverzeichnis

1) H. Schüler, H. Gollnow und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **41**, 381, 1940.
2) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschrift **42**, 390, 1941.
3) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschrift **43**, 17, 1942.
4) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschrift **43**, 415, 1942.
5) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschrift **43**, 520, 1942.
6) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 313, 1933.
7) W. Baumann und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 445, 1933.
8) K. Freudenberg und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 465, 1933.
9) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.
10) G. Rathenau, Zeitschr. f. Phys. **87**, 32, 1934.
11) W. C. Price, Journ. Chem. Phys. **4**, 147, 1936.
12) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **18**, 599, 1932.
13) H. L. Johnston, D. H. Dawson und M. K. Walker, Phys. Rev. **43**, 473, 1933.
14) H. D. Smyth und D. W. Mueller, Phys. Rev. **43**, 116, 1933.

Berlin-Dahlem, den 24. Juni 1943.

(Eingegangen 24. Juni 1943)

NACHRICHTEN

Ehrung verdienter Elektrotechniker

Zum 50jährigen Bestehen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker erhielten die 1904 gestiftete Siemens-Stephan-Gedenkplatte Dr. rer. nat. h. c. Dr.-Ing. e. h. H. von Buol-Berlin, Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. pol. h. c. W. Petersen-Berlin, Ministerialdirigent Prof. Dr.-Ing. e. h. W. Wechmann-Berlin und Geh.-Rat Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. e. h. J. Zenneck-München.

Die Ehrenmitgliedschaft erhielten Obering. K. Alvensleben-Berlin, Abteilungspräsident Dr.-Ing. Hans Harbich-Berlin, Oberbaurat C. Paulus-München und Direktor a. D. Dr.-Ing. W. Weicker-Hermsdorf/Thür.

Dozenturen: An der Universität Berlin Dr. Günter Dietrich für Geophysik und Dr. Hellmut Scheffers für Physik, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Helmut Volz für Physik, an der Universität Heidelberg Dr. Friedrich Ebel für Chemie, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Ernst Graf für Technologie der Serumstoffe.

Ernannt: Der Dozent an der Technischen Hochschule Stuttgart und Abteilungsleiter am Institut für Physikalische Chemie der Metalle daselbst, Dr. Armin Schneider zum Geschäftsführer der Deutschen Bunsengesellschaft, der Dozent für Physikalische Chemie an der Universität Agram Dr. Karl Weber zum außerordentlichen Professor daselbst, der Dozent für Physik an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Hermann Dänzer zum außerordentlichen Professor daselbst.

Neuer Lehrauftrag: Dozent Dr. Erik Asmus in Marburg für Physikalische Chemie an der Universität Gießen, an der Universität Hamburg Oberregierungsrat Dr. Wilhelm Semmelhack für Kolonial-Klimatologie.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany.